

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Departamento de Química Inorgánica



**Complejos metálicos
con tiosemicarbazonas derivadas
de la 2-pirazinaformamida**

RAÚL RODRÍGUEZ RIOBÓ

Santiago de Compostela, Julio de 2007

Memoria para optar al Grado de Doctor
por la Universidad de Santiago de
Compostela, que presenta el Graduado
en Química **Raúl Rodríguez Riobó**



Departamento de Química Inorgánica

ALFONSO CASTIÑEIRAS CAMPOS, CATEDRÁTICO, Y ELENA BERMEJO GONZÁLEZ, PROFESORA, DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

HACEMOS CONSTAR,

Que el presente trabajo de investigación titulado *Complejos metálicos con tiosemicarbazonas derivadas de la 2-pirazinaformamida* fue realizado bajo nuestra dirección por el Graduado en Química Don RAÚL RODRÍGUEZ RIOBÓ en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Santiago de Compostela, y autorizamos su presentación como Tesis doctoral para la obtención del Grado de Doctor por parte del interesado.

Santiago de Compostela, 20 de julio de 2007

Raúl Rodríguez Riobó

Alfonso Castiñeiras Campos

Elena Bermejo González

AGRADECIMIENTOS

A los profesores Alfonso Castiñeiras Campos y Elena Bermejo González por la dirección de la investigación a la que se refiere la presente memoria.

Al profesor Arturo Suárez Varela por la ayuda prestada durante la realización de los estudios de luminiscencia.

A todos los compañeros que me han ayudado tanto en la investigación como a la hora de hacer ésta más amena, en especial a Isabel, Lourdes, Susana y Manuel, sin olvidar al Técnico de Investigación.

A la Xunta de Galicia por la concesión de la Bolsa de Tercer Ciclo y al Ministerio de Educación y Ciencia por el disfrute de una Beca de Formación de Profesorado Universitario.

A la Red de Infraestructuras de Apoyo a la Investigación y al Desarrollo Tecnológico de la USC, y a su personal.

A los que siempre me han apoyado.

Índice

13	I. INTRODUCCIÓN
15	1. Características generales
22	2. Reacciones de ciclación, condensación y oxidación de tiosemicarbazonas
22	2.1. Reacciones de ciclación
26	2.2. Reacciones de condensación
27	2.3. Reacciones de sulfuración y oxidación
28	3. Actividad biológica
36	4. Relación estructura-actividad
39	<i>Bibliografía</i>
45	II. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO EXPERIMENTAL
51	III. EXPERIMENTAL
53	1. Reactivos y disolventes
55	2. Síntesis de precursores y ligandos
55	2.1. Síntesis de las tiosemicarbazidas disustituidas
55	2.2. Síntesis de los ligandos
58	3. Síntesis de los complejos
58	3.1. Síntesis de complejos de níquel
58	3.2. Síntesis de los complejos de paladio y platino
58	3.3. Síntesis de complejos de cinc, cadmio y mercurio
90	4. Métodos experimentales de estudio
94	<i>Bibliografía</i>
97	IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS
99	1. Análisis elemental y propiedades físicas
106	2. Solubilidades

113	3. Espectrometría de masas
113	3.1. Impacto electrónico
120	3.2. FAB
125	<i>Bibliografía</i>
126	4. Análisis termogravimétrico
128	<i>Bibliografía</i>
139	5. Análisis estructural por Difracción de Rayos X
139	5.1. Tiosemicarbazonas libres
152	5.2. Complejos de níquel, paladio y platino
152	5.2.1. Níquel
152	5.2.1.1. Complejos con número de coordinación 4
157	5.2.1.2. Complejos con índice de coordinación 6
157	5.2.1.2.1. Tiosemicarbazonas monodesprotonadas
157	<i>Estructuras de [Ni(PzAm4DM)₂] y [Ni(PzAm4Hexim)₂]</i>
161	5.2.1.2.2. Tiosemicarbazonas neutras
169	5.2.1.2.3. Tiosemicarbazonas neutras y aniónicas
175	5.2.2. Paladio y platino
178	5.3. Complejos de cinc, cadmio y mercurio
180	5.3.1. Cinc
180	5.3.1.1. Complejos con índice de coordinación 5
180	<i>Estructura de [Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H₂O)](OAc)·H₂O</i>
184	<i>Estructuras de [Zn(PzAm4M)I]₂ y [Zn(PzAm4E)Cl]₂</i>
188	5.3.1.2. complejos con índice de coordinación 6
188	<i>Estructura de [Zn(HPzAm4DM)₂]I₂·EtOH·1/2H₂O</i>
192	<i>Estructura de [Zn(PzAm4DM)(HPzAm4DM)]I·2H₂O</i>
195	<i>Estructura cristalina de [Zn(PzAm4Pip)₂]</i>
199	5.3.2. Cadmio
199	5.3.2.1. Complejos con índice de coordinación 5
199	5.3.2.1.1. Tiosemicarbazonas neutras
199	<i>Estructuras de tiosemicarbazonas con haluros de cadmio</i>
207	5.3.2.1.2. Tiosemicarbazonas aniónicas
207	<i>Estructuras de complejos dímeros de tiosemicarbazonas con haluros de cadmio</i>
212	<i>Estructuras de complejos polímeros de tiosemicarbazonas con haluros de cadmio</i>
217	5.3.2.2. Complejos con índice de coordinación 6
217	<i>Estructura de [Cd(PzAm4Hexim)₂]·DMSO·H₂O</i>
221	<i>Estructuras de [Cd(PzAm4Pip)Cl(DMSO)]₂, Cd(PzAm4Pip)Br(DMSO)]₂, [Cd(PzAm4Pip)I(DMSO)]₂ y [Cd(PzAm4Hexim)I(DMSO)]₂</i>
226	5.3.3. Mercurio
227	5.3.3.1. Complejos con índice de coordinación 4
227	<i>Estructura de [Hg(PzAm4Hexim)I]_n</i>
230	5.3.3.2. Complejos con índice de coordinación 5
230	<i>Estructura del complejo dímero [Hg(PzAm4DH)Cl]₂</i>
234	<i>Estructuras de [Hg(PzAm4DM)Br]_n y [Hg(PzAm4DM)I]_n</i>
240	<i>Bibliografía</i>

244	6. Espectroscopia Infrarroja
244	6.1. Infrarrojo medio
278	6.2. Infrarrojo lejano
284	<i>Bibliografía</i>
290	7. Momentos magnéticos
292	<i>Bibliografía</i>
293	8. Espectroscopia Electrónica
300	<i>Bibliografía</i>
302	9. Propiedades luminiscentes
306	<i>Bibliografía</i>
307	10. Medida de conductividad molar
315	<i>Bibliografía</i>
316	11. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear
316	11.1. Espectros de ^1H
332	11.2. Espectros de ^{13}C
340	11.3. Espectros de correlación: COSY, HMQC y HMBC
342	<i>Bibliografía</i>
344	12. Espectroscopia de resonancia magnética heteronuclear
344	12.1. Espectro de ^{195}Pt del complejo $[\text{Pt}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
345	12.2. Espectros de ^{113}Cd
348	12.3. Espectros de ^{199}Hg
350	<i>Bibliografía</i>
352	13. Ciclación de tiosemicarbazonas
352	13.1. Ciclación de tiosemicarbazonas n-monosustituidas
357	<i>Estructuras de los complejos</i>
362	13.2. Ciclación de tiosemicarbazonas n-disustituidas
363	13.2.1. Formación de 1,3,4-tiadiazolina
366	13.2.2. Ciclación y condensación
368	13.2.2.1. 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas
371	<i>Estructura de $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$</i>
373	<i>Estructura de $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz}(m\text{-I}))_n]$</i>
376	13.2.2.2. 2-pirazinacarboxamida azina (PzHPz)
	<i>Bibliografía</i>
383	14. Desulfuración de tiosemicarbazonas
389	<i>Bibliografía</i>
390	15. Interacciones supramoleculares
390	15.1. Enlace de Hidrógeno

407	15.2. Interacciones π - π de apilamiento molecular (π - π staking)
414	<i>Bibliografía</i>

415	V. CONCLUSIONES
-----	------------------------

423	ANEXO
-----	--------------

I

Introducción

En esta Memoria se recoge la investigación de la química de coordinación de tiosemicarbazonas derivadas de 2-pirazinformamida con cationes metálicos divalentes de los grupos 10 y 12 de la tabla periódica (Ni, Pd, Pt, Zn, Cd y Hg), y en ella se describen la síntesis, caracterización estructural y espectroscópica y estudio de diversas propiedades fisicoquímicas de los ligandos y complejos obtenidos.

Antes de describir la síntesis, caracterización y propiedades de estos compuestos, vamos a indicar algunas características y propiedades biológicas de las hidracina carbotioamidas, comúnmente denominadas tiosemicarbazonas, compuestos que han despertado un notable interés científico desde que Dogmak y colaboradores, en 1946, consiguieron sintetizar tiosemicarbazonas activas contra las bacterias responsables de la tuberculosis⁽¹⁾.

1. Características generales

Las tiosemicarbazonas son compuestos con una fórmula general tal como la que se observa en la Fig. 1.1:

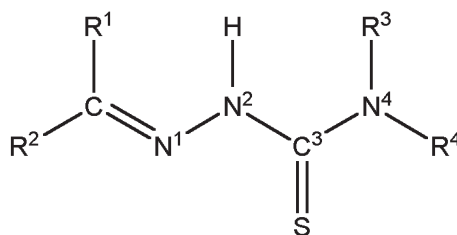


Fig. 1.1: Estructura general de las tiosemicarbazonas

Según se aprecia en la estructura de general de las tiosemicarbazonas, la cadena N(1)-N(2)-C(3)-N(4), de acuerdo con el sistema de numeración de la IUPAC, presenta un cierto grado de deslocalización electrónica que impide la libre rotación en torno a esos enlaces. También son posibles diversas conformaciones respecto a dichos enlaces y, en particular, distintas configuraciones alrededor de la unión C-N(1), lo que hace que estas moléculas sean ligandos potencialmente versátiles, dada la existencia de átomos de nitrógeno y azufre con pares electrónicos susceptibles de ser donados.

Una de las características más notables es la existencia de una tautomería tiol-tiona, tal como se aprecia en la Fig. 1.2.

Si los grupos que denominamos R³ o R⁴ son átomos de hidrógeno, además de las formas tautómeras tiol (I) y tiona (II), también es posible otra forma tiol III⁽²⁾ e igualmente las formas iónicas IIIa y IIIb⁽³⁾ debido a la deslocalización de carga por toda la molécula (Fig. 1.3).

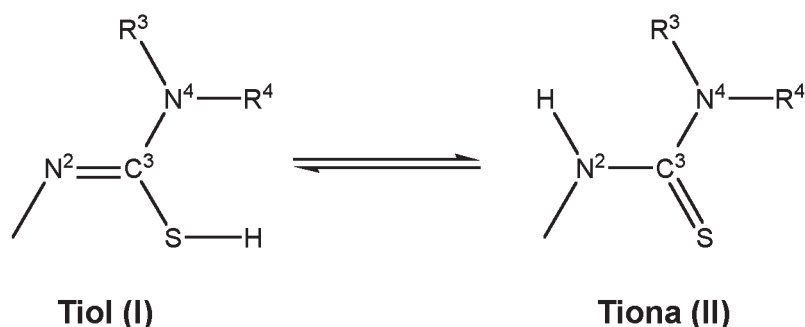


Fig. 1.2: Tautomería tiol-tiona

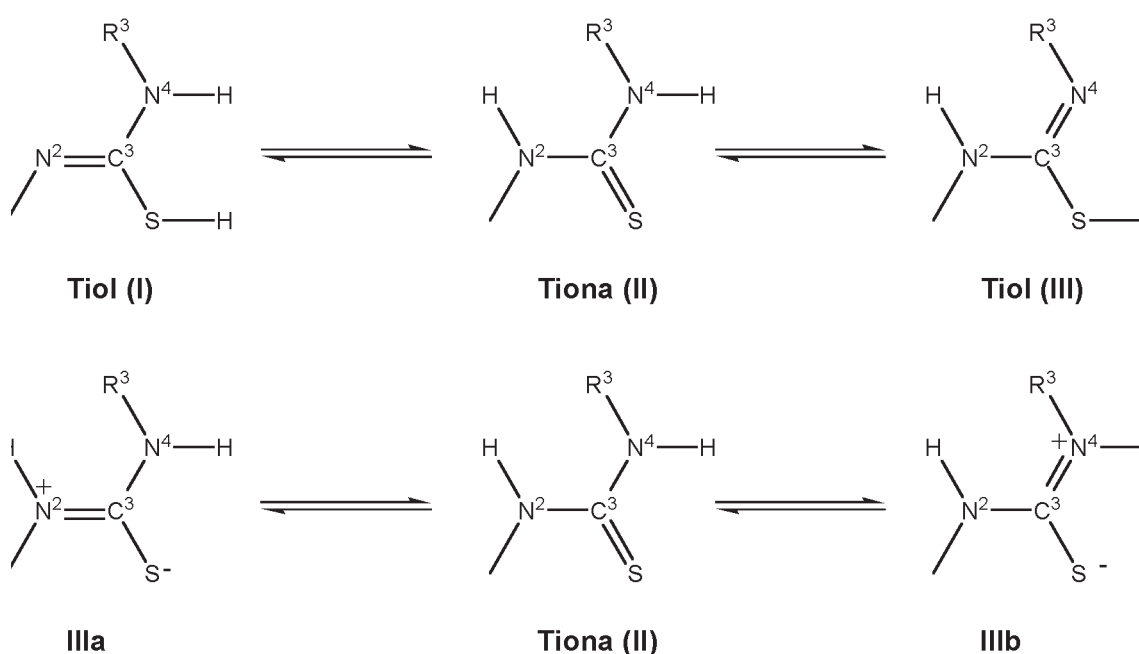


Fig. 1.3: Formas resonantes en las tiosemicarbazonas

En estado sólido, mediante espectroscopía infrarroja se observa que la forma tautomérica presente en las tiosemicarbazonas es la tiona (II)⁽²⁾. Sin embargo, por los estudios de difracción de rayos X, aunque se confirma que las tiosemicarbazonas se presentan como tionas, las distancias de enlace entre los átomos del grupo tiosemicarbazona ponen de manifiesto que la carga π está deslocalizada, de modo que las uniones N(1)-N(2) y N(2)-C(3) tienen también un cierto carácter de enlace múltiple. Por otra parte, la disposición EEE con respecto a los enlaces C-N(1), N(1)-N(2) y N(2)-C(3) parece ser la que adopta sin excepción, lo que puede deberse, además de a razones meramente estéricas, a que tal disposición favorece la formación del enlace hidrógeno intramolecular N(4)-H...N(1).

La mayoría de las tiosemicarbazonas se disuelven en álcalis y forman complejos metálicos en disolución alcalina, y eso sugiere la importancia de formas aniónicas en disolución. Cabe destacar que las N2-metil tiosemicarbazonas no son solubles y las hidrazidas del tipo $R-C(O)-N(H)-NRR$ no forman complejos con el cobre si el átomo de hidrógeno del N2 está reemplazado por el metilo, lo que sugiere que este hidrógeno es esencial para la formación de estos compuestos⁽²⁾, permitiendo la existencia de diversas formas resonantes en disolución alcalina, tal como se recoge en la Fig. 1.4, donde la forma resonante que denominamos **IVb** debe ser la más estable debido a la mayor estabilización de la carga p a través de los enlaces conjugados $C=N-N=C$.

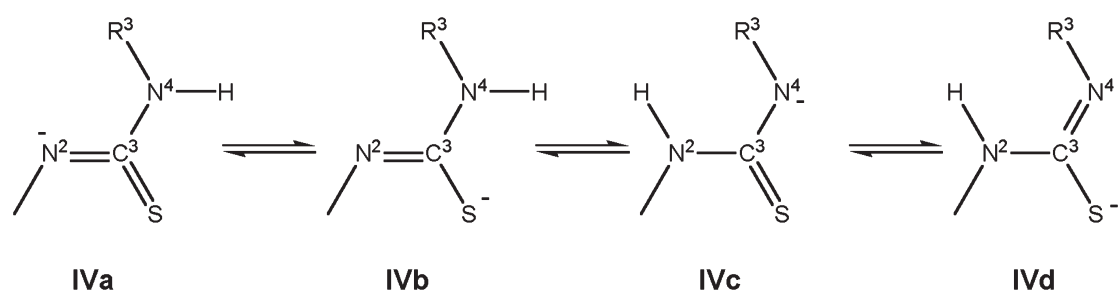


Fig. 1.4: Formas resonantes en disolución alcalina

Dentro de ciertos límites, las tiosemicarbazonas pueden considerarse sistemas planos, debido a la deslocalización de carga a través de la molécula, como se aprecia en la Fig. 1.5:

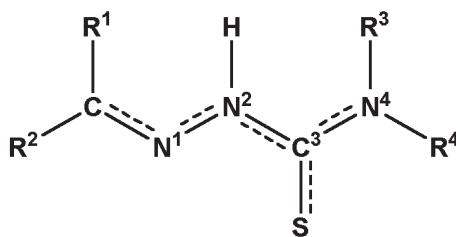


Fig. 1.5: Deslocalización de carga en la molécula de tiosemicarbazona

Estos efectos de resonancia se notan en las distancias de enlace interatómicas, ya que el enlace C-S es más débil de lo que cabría esperar para un doble enlace puro, situándose en torno a 1.70 Å, una distancia de enlace mayor que los 1.56 Å que cabría esperar para un doble enlace puro⁽⁴⁾, al igual que sucede con el enlace $C=N(1)$. Sin embargo, los enlaces $N(1)-N(2)$, $N(2)-C(3)$ y $C(3)-N(4)$ son más cortos de los esperados para enlaces sencillos, lo que indica una cierta multiplicidad de enlace⁽⁵⁾.

En disolución se propone la existencia de un equilibrio tautomérico tiol (**I**) - tiona (**II**)⁽⁶⁾ (Fig. 1.6):

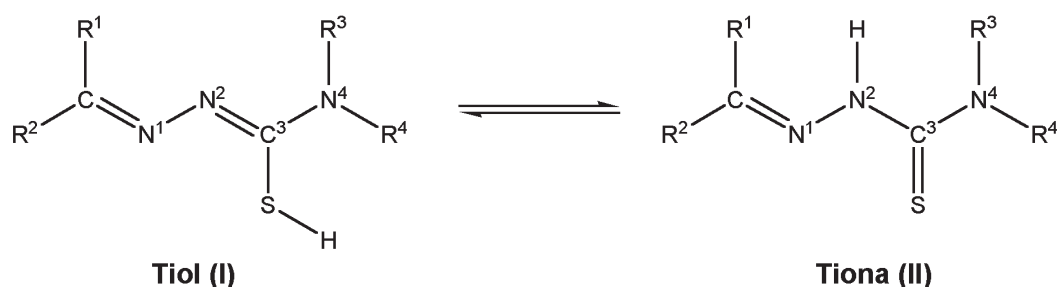


Fig. 1.6: Equilibrio tautomérico en disolución

Desde el punto de vista coordinativo, las tiosemicarbazonas pueden actuar como ligandos bidentados, tanto neutros (en forma tiona) como monoaniónicos (por pérdida de protón del tiol), pudiendo dar lugar a la formación de complejos neutros, aniónicos o catiónicos. Así pues, en estado neutro las tiosemicarbazonas actúan fundamentalmente en forma tiona, aunque se han podido aislar complejos donde están presentes ambas formas tautoméricas de la tiosemicarbazona. Así, Padhye y colaboradores⁽⁶⁾ han conseguido sintetizar quelatos de cobalto(III) neutros de 2-hidroxi-1,4-naftoquinona-1-tiosemicarbazona que, de acuerdo con los datos magnéticos y espectrales, contienen ambos ligandos tautómeros: una tiona monoaniónica y un tiol dianiónico. Según Ablov y Gerbeleu⁽⁷⁾, la formación de ambas formas tautómeras se ve favorecida por la oxidación del ion metálico central, como ocurre en los complejos de cobalto con salicilaldehído tiosemicarbazona, donde el Co(II) se oxida para dar lugar a compuestos de Co(III). Por otra parte, West y al.⁽⁸⁾ también consiguieron sintetizar un complejo de Cu(II) donde la tiosemicarbazona (2-formilpiridina 3-(4-metilpiperazin)tiosemicarbazona) que coordina al metal actúa como ligando neutro y en forma tiol, con un átomo de hidrógeno unido al azufre.

Las moléculas de tiosemicarbazida existen en la configuración *trans* (a)^(9,10), comportándose como ligandos monodentados a través del átomo de azufre, pero Gerbeleu y col.⁽¹¹⁾ han comprobado que la metilación del átomo de azufre no implica la imposibilidad de coordinación, sino que entonces ésta puede producirse mediante la unión al centro metálico a través del átomo de nitrógeno hidrazínico y del átomo de nitrógeno amida (b). Coghi y col.⁽¹²⁾ indican que las tiosemicarbazidas que actúan como quelato (c) tienen los átomos N1 y S en *cis*, y explican que el hecho de que la configuración de la tiosemicarbazida sea *cis* o *trans* respecto al enlace C(3)-S se debe a efectos estéricos y a las formas protonada o desprotonada de las tiosemicarbazidas. Las tres formas de coordinación se pueden observar en la Fig. 1.7.

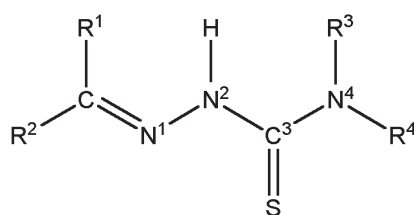


Fig. 1.7: Posibilidades de coordinación de las tiosemicarbazidas

Por lo que respecta a los complejos con tiosemicarbazonas, lo más habitual es que éstas coordinen al ion metálico con una configuración *cis* (c), actuando como ligando bidentado a través del átomo de azufre tiona-tiol y el átomo de nitrógeno hidrazínico⁽⁶⁾, con formación de un anillo quelato de cinco miembros que confiere una gran estabilidad a este tipo de coordinación, especialmente con metales en bajo estado de oxidación, como los d^8 de bajo espín de Pd y Pt(II) y los d^{10} de Cu, Ag y Au(I) o Hg(II).

Cuando en la proximidad de los centros dadores SN existen más átomos potencialmente donadores de pares electrónicos libres capaces de coordinar a iones metálicos (Fig. 1.8), las tiosemicarbazonas pueden comportarse como ligandos tridentados (d)⁽¹³⁾, tetradentados (e) o pentadentados (f)⁽¹⁴⁾, y también se puede producir la formación de dímeros y polímeros⁽¹⁵⁾.

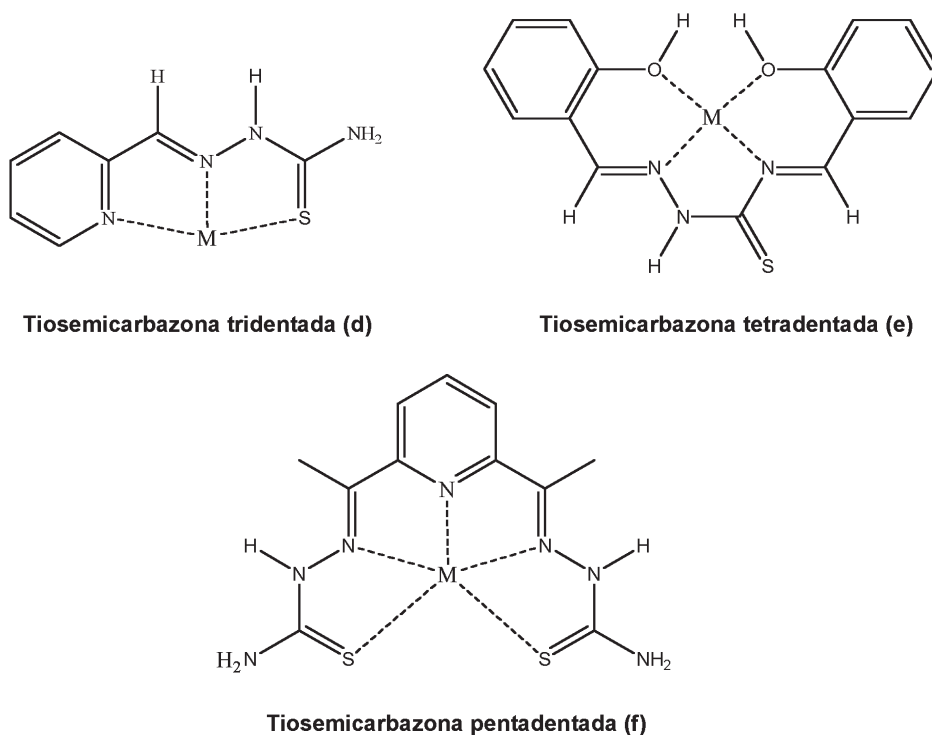


Fig. 1.8: Posibilidades de coordinación de las tiosemicarbazonas

El número de átomos dadores en los ligandos tiosemicarbazona puede incrementarse mediante procesos de condensación. Así, en presencia de sales metálicas, las tiosemicarbazonas pueden condensar su nitrógeno terminal, N(4), con un aldehído o cetona, para dar lugar a ligandos tetradentados (e), mientras que la presencia simultánea de dos funciones tiosemicarbazona, tal como sucede en el ligando pentadentado (f) que se observa en la Fig. 1.8, puede lograrse mediante condensación de cetonas y tiosemicarbazidas⁽¹⁶⁾, aumentando así el número de átomos potencialmente dadores que pueden coordinar a un átomo metálico.

Entre las tiosemicarbazonas con mayor denticidad debido a la presencia de heteroátomos dadores en la molécula, cabe destacar la importancia biológica de aquellas que poseen heterociclos, en particular de las *orto* sustituidas, es decir, las que están unidas a través del anillo por su posición 2. De ellas, piridina e isoquinolina son los dos sistemas de heterociclos que más se han investigado por su relación estructura-actividad.

West y col. han realizado numerosos estudios con tiosemicarbazonas heterocíclicas, y en especial las derivadas de piridina⁽¹⁷⁻²⁰⁾ y pirazina⁽²¹⁻²⁵⁾, comprobando la existencia de distintos isómeros conformacionales de estas tiosemicarbazonas heterocíclicas (E, E', E'', Z) según la situación de los anillos heterocíclicos de piridina o pirazina respecto al sustituyente del N imínico y del grupo azometino respecto al grupo tioamida (Fig. 1.9).

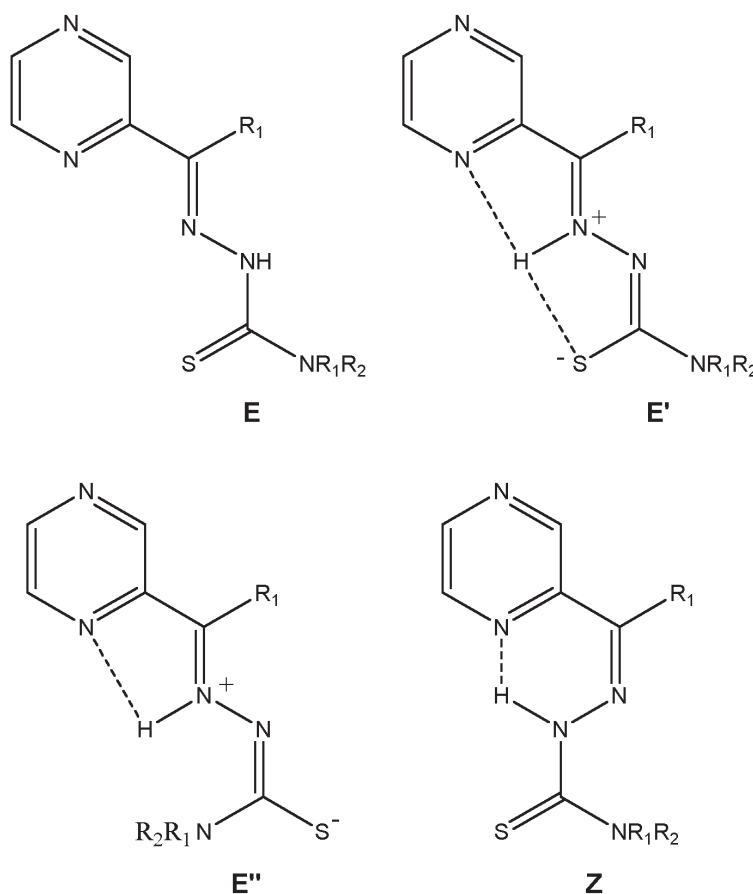


Fig. 1.9: Isómeros conformacionales

Así pues, estas tiosemicarbazonas heterocíclicas presentan tres centros potencialmente dadores de carga. Dos de ellos, el átomo de azufre del grupo tioamida y el nitrógeno azometino, forman parte de la molécula de tiosemicarbazona, mientras que el tercer átomo potencialmente dador forma parte del anillo heterocíclico en posición α al grupo azometino. En los casos donde el anillo heterocíclico es piridina o pirazina, este tercer átomo dador es nitrógeno, pero podría ser de distinta naturaleza, como un átomo

de oxígeno de un N-óxido derivado del anillo piridina^(26,27). Aunque se ha comprobado que el átomo de nitrógeno hidrazínico unido al carbono tiona también puede actuar como donador de carga y, por tanto, unirse a un átomo metálico⁽²⁸⁾, este comportamiento es muy poco habitual, por lo que podríamos resumir el comportamiento coordinativo de las tiosemicarbazonas para formar complejos metálicos según dos vías distintas:

- Donación al centro metálico de uno, dos o tres pares electrónicos.
- La posibilidad de desprotonación de la tiosemicarbazona, concretamente por la pérdida del hidrógeno unido al nitrógeno hidrazínico, haciendo que la tiosemicarbazona actúe como ligando aniónico, lo cual se ve favorecido en el caso de complejos de algunos metales de transición como Pd y Pt(II).

Como se ha descrito, las tiosemicarbazonas pueden dar lugar a un comportamiento coordinativo muy variado, ya que, además de los centros donadores que representan el átomo de azufre tiocarbonilo y el nitrógeno imínico, que podrían dar lugar a una quelación N,S, pueden darse otros modos de coordinación. Los principales se recogen en la Fig. 1.10:

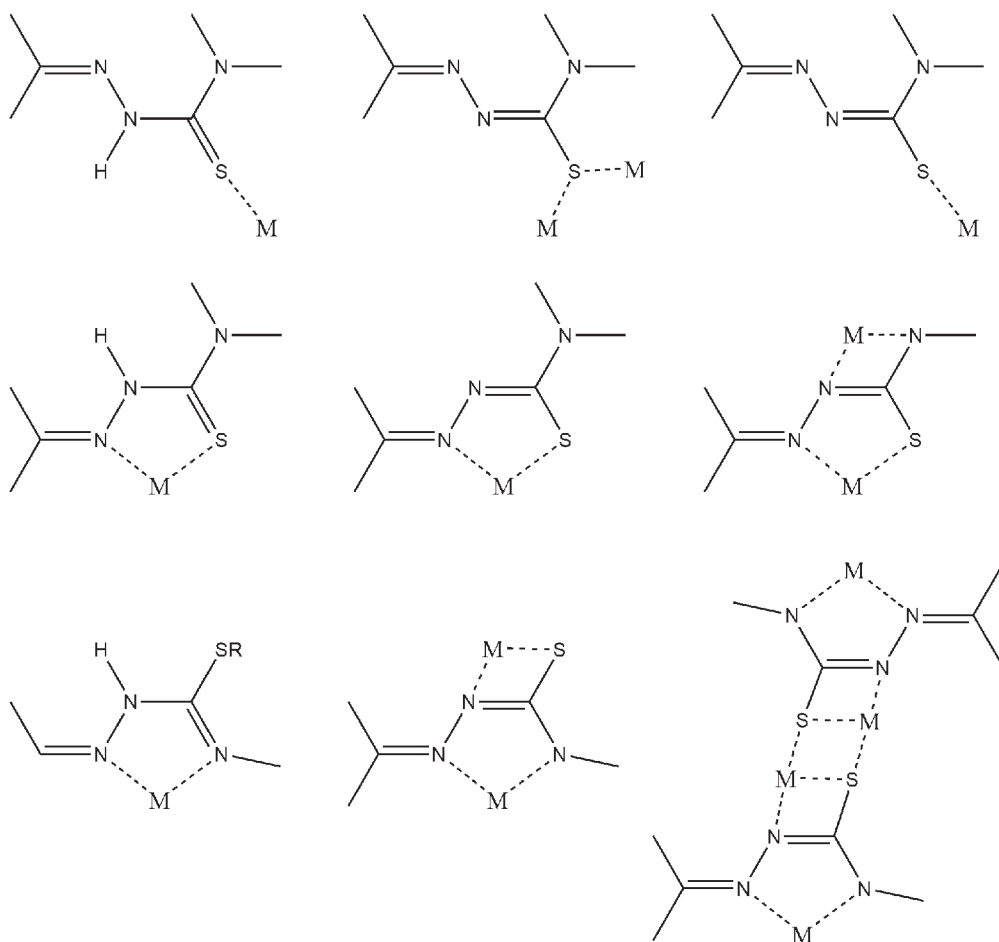


Fig. 1.10: Modos de coordinación de las tiosemicarbazonas

Estas posibilidades de coordinación inherentes a la molécula de tiosemicarbazona se ven ampliadas cuando el átomo de carbono del grupo azometino presenta sustituyentes con algún átomo dador, especialmente radicales aromáticos, donde pueden presentarse las posibilidades de coordinación indicadas en la Fig. 1.11:

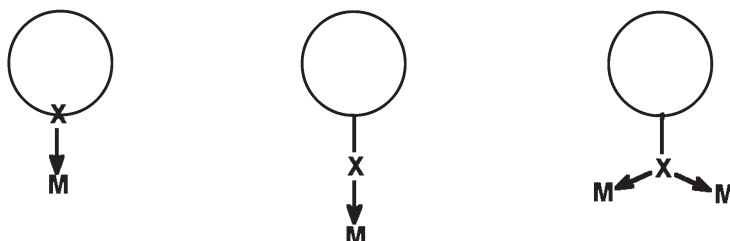


Fig. 1.11: Modos de coordinación con anillos aromáticos

2. Reacciones de ciclación, condensación y oxidación de las tiosemicarbazonas

Aparte de las reacciones con sales metálicas para dar lugar a complejos de coordinación, las tiosemicarbazonas pueden dar lugar a procesos de ciclación, condensación y desulfuración, a las que nos referiremos brevemente.

2.1. Reacciones de ciclación

La síntesis de anillos por ciclación de compuestos orgánicos lineales adecuados es uno de los métodos más utilizados para preparar heterociclos. Así, por ejemplo, las semi y tiosemicarbazonas derivadas de aldehídos son sustratos idóneos para la preparación de heterociclos de cinco y seis miembros que contengan tres heteroátomos por la acción de ácidos, bases, oxidantes y radiación⁽²⁹⁻³⁴⁾, demostrándose que tanto la naturaleza de la tiosemicarbazona ciclada como del agente inductor de la ciclación empleado condicionan el producto obtenido. En la Fig. 1.12 puede verse un esquema general de los distintos productos que pueden obtenerse en las ciclaciones⁽³⁵⁾, con heterociclos de 5 o 6 miembros donde los heteroátomos presentes son N y S.

La influencia de los reactivos de partida y de los agentes ciclantes se puede comprobar en diversos estudios de derivados de aldehído tiosemicarbazonas⁽³²⁻³⁷⁾, con un átomo de hidrógeno y otro radical de distinta naturaleza unidos al carbono azometino.

Así, la influencia de la estructura del sustrato de partida en el producto final se manifiesta de la siguiente forma:

- Las reacciones de ciclación sólo conducen a la formación de 1,3,4-tiadiazoles cuando hay un átomo de hidrógeno sobre el nitrógeno hidrazínico o cuando la

densidad electrónica del enlace entre carbono y nitrógeno imínico se vea disminuida por la presencia de un sustituyente que retire carga electrónica de dicho enlace.

- El ataque intramolecular del nitrógeno, con formación de 1,2,4-triazolina-5-tiona, se hace competitivo con el del azufre cuando en el nitrógeno hidrazínico, N(2), está presente un sustituyente y cuando el radical unido al carbono imínico es un grupo alquilo o arilo, ya que para la formación de las triazol-tionas, debe producirse un ataque electrofílico de un sal metálica sobre el nitrógeno tioamida y posterior ataque electrofílico del nitrógeno tioamida sobre el carbono azometino.
- La formación de la 1,3,4-tiadiazolina también precisa de que el nitrógeno hidrazínico esté sustituido, y se ve favorecida respecto a la formación del anillo triazol cuando sobre el carbono imínico hay un grupo que retire carga y que favorezca un ataque del azufre sobre este carbono.
- Cuando el sustituyente sobre el nitrógeno hidrazínico, N(2), es un fenilo, entonces se favorece la formación de triazol frente a tiadiazol.
- Las tiosemicarbazonas no sustituidas sobre el nitrógeno tioamida no tienden a dar reacciones de ciclación.
- La posibilidad de formación de anillos de 6 miembros requiere que sobre el carbono imínico haya un grupo cromóforo $C=X$ o un enlace carbono-halógeno combinados con el grupo imínico.

Por otra parte, la influencia del agente que induce la ciclación y las condiciones de reacción también se pueden comprobar en las reacciones de ciclación de tiosemicarbazonas derivadas de glioxil metil donde el nitrógeno hidrazínico, N(2), está sustituido. Así, cuando la ciclación se produce por irradiación fotoquímica, ésta conduce a la formación de triazinas de 6 miembros, mientras que la ciclación oxidativa con $FeCl_3$ da lugar a la formación de 1,3,4-tiadiazoles de 5 miembros⁽³²⁾.

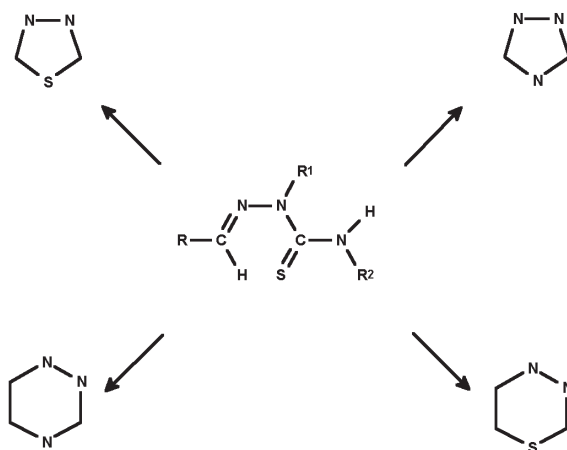


Fig. 1.12: Derivados de la ciclación de tiosemicarbazonas

Aunque la formación de anillos heterocíclicos de 6 miembros no es un fenómeno extraño en la ciclación de tiosemicarbazonas^(32,38,39), es mucho más frecuente la formación de anillos de 5 miembros en los que están involucrados ataques intramoleculares entre átomos exclusivamente pertenecientes a la molécula de tiosemicarbazona, como ya hemos apuntado antes.

Para explicar los distintos productos obtenidos por la ciclación de tiosemicarbazonas derivadas de aldehídos^(35,36), se ha propuesto el mecanismo de ciclación que se observa en la Fig. 1.13:

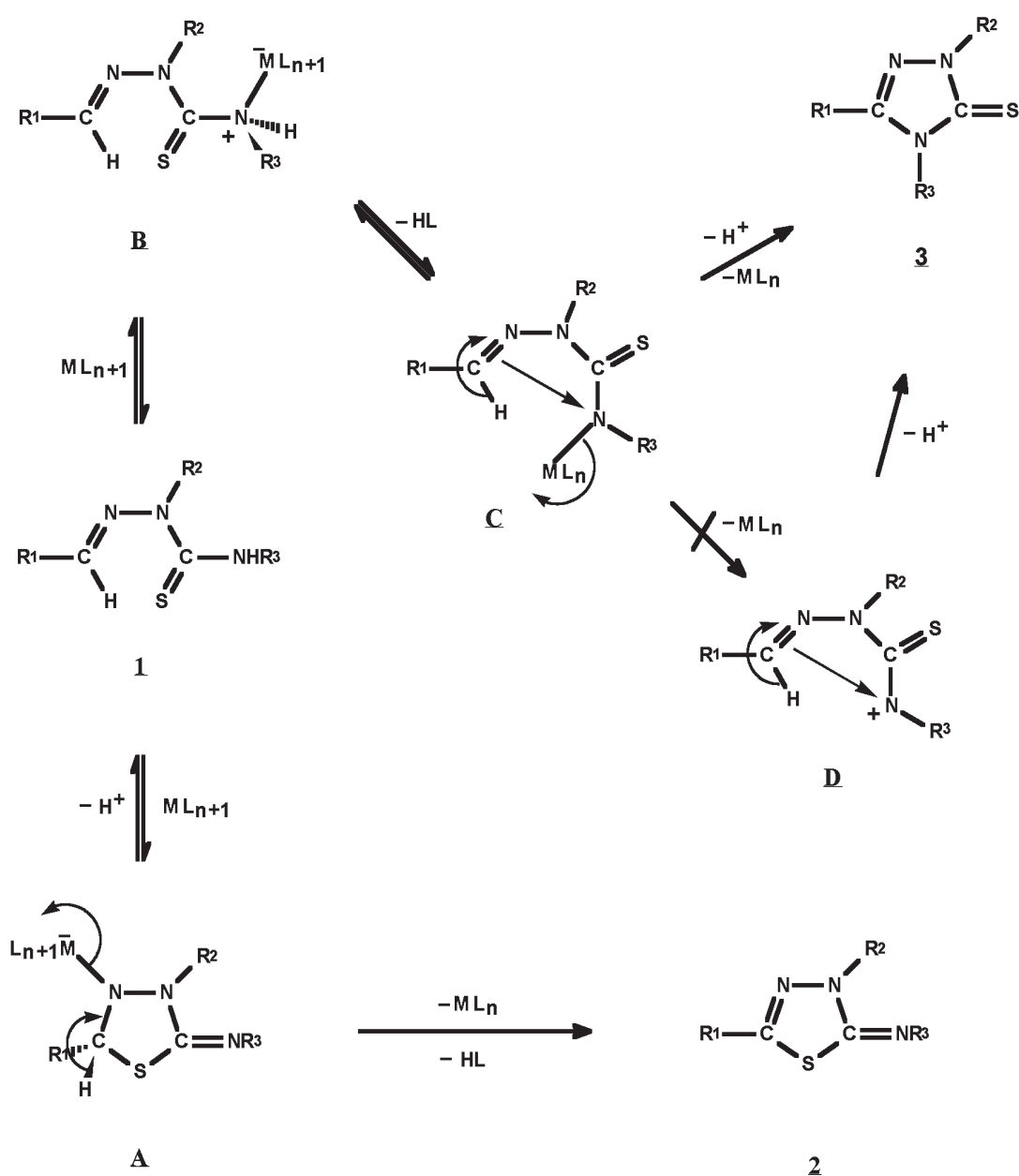


Fig. 1.13: Mecanismos de ciclación de aldehído tiosemicarbazonas

Para las tiosemicarbazonas que tienen un grupo metilo en el átomo de nitrógeno hidrazínico N(2) se dan dos opciones de ciclación distintas que conducen a la formación de anillos triazolina (3) y tiadiazolina (2), según el ataque electrofílico de la sal metálica se produzca sobre el nitrógeno tioamida o el azometino, respectivamente.

Las posibilidades de ciclación de las tiosemicarbazonas vistas hasta el momento se ven modificadas y aumentadas en derivados de la 2-piridininformamida⁽¹⁵⁾ y 2-pirazininformamida⁽⁴⁰⁾ obtenidas en nuestro grupo de investigación, puesto que la presencia del grupo NH_2 sobre el carbono azometino en lugar del átomo de hidrógeno presente en las aldehído tiosemicarbazonas puede conducir a la formación de 1,2,4-triazol-3-tionas y 1,3,4-tiadiazolinas, además de procesos de condensación intermoleculares.

Así, en el caso de tiosemicarbazonas monosustituidas sobre el nitrógeno tioamida, se puede producir un ataque nucleofílico intramolecular de dicho nitrógeno sobre el carbono azometino para dar lugar a la formación de 1,2,4-triazol-3-tionas^(15,41), con pérdida de una molécula de amoníaco como resultado de la eliminación del grupo amino unido al carbono azometino (Fig. 1.14).

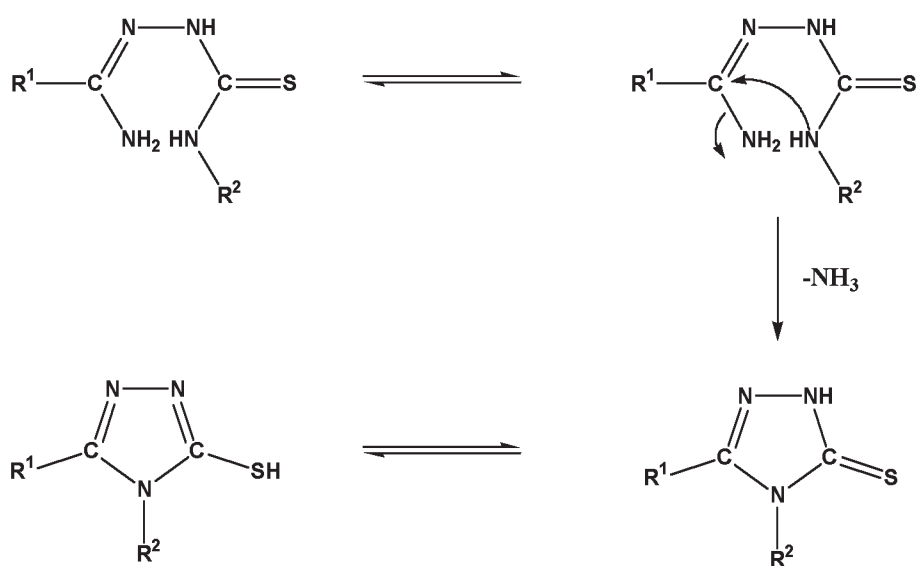


Fig. 1.14: Ciclación de 2-piridininformamida tiosemicarbazonas monosustituidas

En el caso de tiosemicarbazonas disustituidas sobre el nitrógeno tioamida, la ciclación de este tipo de tiosemicarbazonas puede conducir a la formación de dos tipos de anillos heterocíclicos distintos⁽¹⁵⁾:

- Síntesis de anillos triazol mediante un proceso que puede describirse como una combinación del ataque electrofílico de los átomos de hidrógeno del grupo amino (NH_2) al átomo de azufre con un ataque nucleofílico simultáneo del átomo de nitrógeno del grupo amino unido al carbono azometino sobre el carbono tiona,

con la ruptura del enlace C-S y la liberación de H_2S para dar lugar a la formación del 1,2,4-triazol.

- Síntesis de anillos tiadiazolina, proponiéndose un mecanismo en el que, partiendo de la forma *tiol* de la tiosemicarbazona, se produce un ataque nucleofílico reversible del átomo de nitrógeno amino unido al carbono azometino sobre el átomo de hidrógeno del grupo *tiol*, que se combina con otro ataque nucleofílico del azufre sobre el carbono azometino, lo que conduce a la ruptura heterolítica del enlace carbono-nitrógeno amino, formándose así el ciclo 1,3,4-tiadiazol.

Los mecanismos de ciclación de tiosemicarbazonas disustituidas se recogen en la Fig. 1.15:

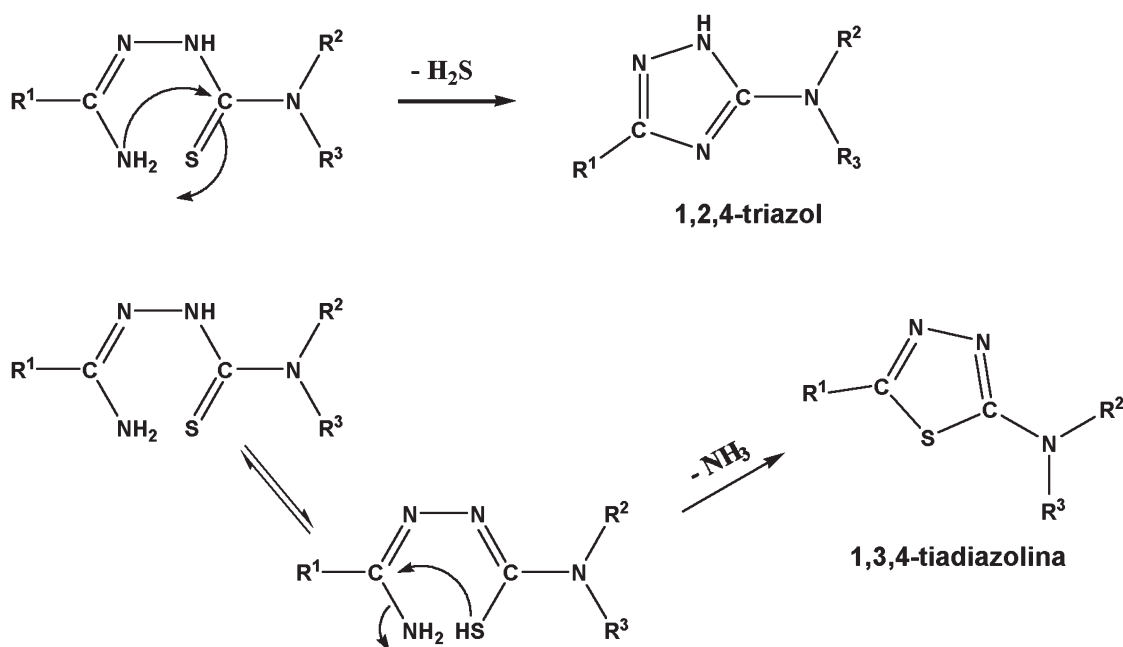


Fig. 1.15: Ciclación de 2-piridininformamida tiosemicarbazonas disustituidas

Así pues, la presencia de un grupo amino unido al carbono azometino, hace que existan nuevas posibilidades de ciclación, en las que puede participar dicho grupo amino mediante un ataque nucleofílico intramolecular al carbono tiona para dar lugar a anillos triazol o donde el grupo amino puede desprenderse de la molécula para dar lugar a ciclos 1,3,4-tiadiazolina. Estas reacciones de ciclación se dan en presencia de cationes metálicos, que pueden catalizar las reacciones intramoleculares que conducen a la formación de heterociclos.

2.2. Reacciones de condensación

En presencia de iones metálicos de transición no sólo es posible la ciclación de tiosemicarbazonas para dar lugar a los anillos triazol o tiadiazol, sino que se han obtenido

1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas, donde se combinan procesos de condensación intermolecular y ciclación intramolecular. Este tipo de compuestos han sido anteriormente obtenidos y caracterizados en reacciones de ciclación y condensación partiendo de tiosemicarbazidas⁽⁴²⁾ y tiosemicarbazonas^(15,40), y un mecanismo posible para su obtención es el que se recoge en la Fig. 1.16.

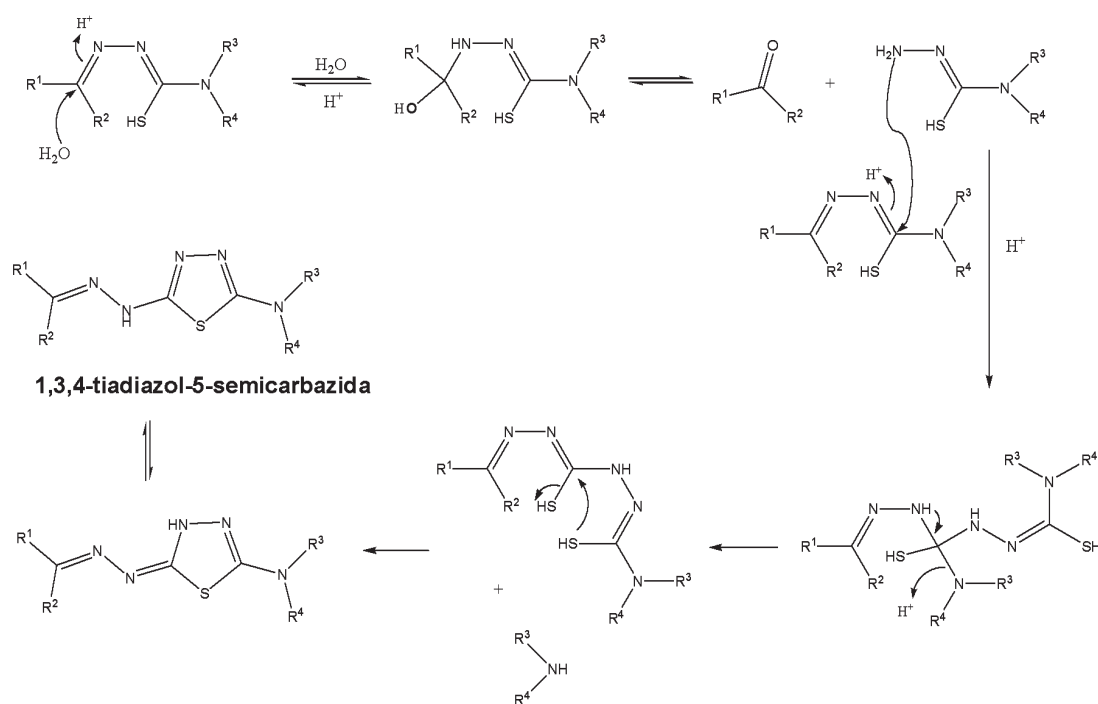


Fig. 1.16: Ciclación y condensación de tiosemicarbazonas

En el mecanismo propuesto, el primer paso sería la ruptura de la molécula de tiosemicarbazona para dar lugar a una tiosemicarbazida, que daría lugar a una reacción de condensación con una molécula de tiosemicarbazona, mediante un ataque nucleofílico del nitrógeno hidrazínico de la tiosemicarbazida al carbono tiona de la tiosemicarbazona. A continuación, tendría lugar la eliminación de una amina secundaria procedente del grupo tioamida de la tiosemicarbazona atacada. La última etapa consistiría en un ataque nucleofílico intramolecular del átomo de azufre que inicialmente formaba parte de la tiosemicarbazida sobre el carbono tioamida de la tiosemicarbazona, con la formación de un heterociclo tiadiazol, lo que finalmente conduciría a la formación de la 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazida, tras la eliminación de H₂S.

2.3. Reacciones de desulfuración y oxidación

Otra reacción que puede sufrir el grupo tiocarbonilo de las tiosemicarbazonas la desulfuración, dando lugar a la formación de compuestos azufre en estados de oxidación

superiores, bien ciclooctaazufre cristalizado (S_8) o sulfato, en un proceso catalizado por iones metálicos⁽¹⁵⁾.

Estos procesos de desulfuración y oxidación del azufre tiona en tiosemicarbazonas pueden darse tanto de forma inducida, mediante la utilización de oxidantes fuertes como $KBrO_3$ o KIO_3 ^(43,44), o puede producirse de forma espontánea, conduciendo finalmente a la oxidación del azufre a sulfato^(15,45,46) o hidrógenosulfato⁽⁴⁷⁾.

La desulfuración y posterior oxidación del azufre puede ocasionar la formación de un triple enlace C-N entre los átomos de carbono y nitrógeno tioamida de partida, tal como sucede en el complejo $[Cu(L)(LCN)]$ derivado de 2-formilpiridina tiosemicarbazona⁽⁴⁸⁾ en medio acuoso básico, e incluso puede formarse isotiacianato como resultado de la pérdida del grupo tiona de la tiosemicabazona⁽⁴⁹⁾. Además, la desulfuración y oxidación del azufre tiona puede verse acompañada de la oxidación del ion metálico, tal como sucede en la síntesis del complejo $[Co(H_2ut)_2]0.5SO_4 \cdot 2.5H_2O$ ⁽⁴⁶⁾, donde se produce la oxidación de 2-formiluracil tiosemicarbazona para dar lugar a sulfato conjuntamente con la oxidación de Co(II) de la sal de partida a Co(III) por contacto prolongado con la atmósfera.

Como hemos visto, las tiosemicarbazonas no sólo dan lugar a una variada química de coordinación a través de sus átomos donadores de carga, sino que pueden sufrir procesos de ciclación, condensación, desulfuración y oxidación, lo que da una idea de la versatilidad química que presenta esta familia de compuestos.

3. Actividad biológica

Los primeros datos sobre el uso potencial de tiosemicarbazonas como agentes terapéuticos provienen de los estudios de Dogmak y colaboradores⁽¹⁾, que descubrieron la existencia de tiosemicarbazonas activas *in vitro* frente a la bacteria *Mycobacterium tuberculosis*, lo que posteriormente sería confirmado en estudios *in vivo*.

Los estudios sobre la actividad biológica de las tiosemicarbazonas han demostrado un amplio rango de aplicaciones para estos compuestos: antitumoral, antiviral, antibacteriana, antimalárica o antifúngica, estando normalmente esta actividad relacionada con la presencia de anillos heterocíclicos en la molécula. Las tiosemicarbazonas heterocíclicas (HCT's) ejercen su acción biológica en células de mamíferos inhibiendo la ribonucleótido reductasa, una enzima clave en la síntesis de precursores de ADN, siendo en muchos casos la actividad biológica de sus complejos metálicos mayor que la de las tiosemicarbazonas sin coordinar. A continuación pasamos a describir brevemente las diversas actividades biológicas de las tiosemicarbazonas.

► Actividad antituberculosa

De estos estudios sobre la actividad antituberculosa de tiosemicarbazonas se concluyó que las más interesantes por sus propiedades contra *Mycobacterium tuberculosis* eran las

derivadas de benzaldehído tiosemicarbazonas, siendo la más utilizada la p-acetamidobenzaldehído tiosemicarbazona (tiacetazona), que ha sido empleada en África y Sudamérica como agente antimicrobial para el tratamiento de la tuberculosis^(1,50,51) (Fig. 1.17).

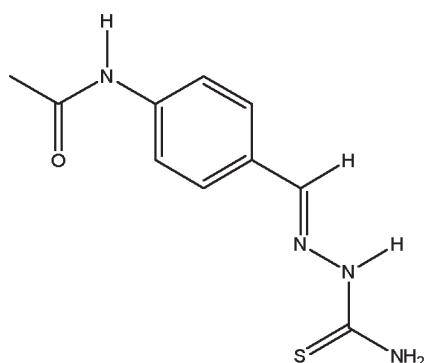


Fig. 1.17: Estructura de p-acetamidobenzaldehído tiosemicarbazona (TIACETAZONA)

Sin embargo la terapia con esta tiosemicarbazona presenta como inconvenientes sus efectos tóxicos, tales como anemia hemolítica, edema cerebral, erupciones cutáneas y disfunción hepática, y, además, el microorganismo desarrolla con rapidez resistencia a los fármacos así como una amplia resistencia cruzada con otros fármacos secundarios⁽⁵¹⁾.

Cabe destacar que han sido probadas tanto *in vitro* como *in vivo* con resultados anti-tuberculosos prometedores tiosemicarbazonas donde el anillo heterocíclico presente es la pirazina⁽⁵²⁾.

► Actividad antivírica

Desde que en 1950 por Hamre y al.⁽⁵³⁾ descubrieron que derivados de benzaldehído tiosemicarbazonas eran activas contra la infección del virus *neurovaccinia* en ratones, se han llevado a cabo numerosos estudios con tiosemicarbazonas heterocíclicas, demostrándose que los derivados de isatin-3-tiosemicarbazona (Fig. 1.18) son especialmente activos contra los virus *vaccinia*^(50,53) y *Rous sarcoma virus* (RSV)⁽⁵⁴⁾, aunque la aplicación más importante para estas tiosemicarbazonas ha sido el uso de la 1-metilisatin-3-tiosemicarbazona, conocido como METISAZONA[®] contra el adenovirus de la viruela⁽⁵⁰⁾. Diversos estudios con derivados de isatin tiosemicarbazonas^(55,56) y otras tiosemicarbazonas heterocíclicas han demostrado que las modificaciones estructurales en las cadenas laterales de estos compuestos tienen gran importancia en su actividad antivírica. Así, en el tratamiento contra el *herpes simplex* (HSV), se ha demostrado que las tiosemicarbazonas activas han de tener un anillo heterocíclico en posición α respecto a la tiosemicarbazona, y también se ha comprobado que derivados de la 2-acetilpiridina tiosemicarbazona son potentes inhibidores de las líneas HSV-1 y HSV-2 del virus herpes, inhibiendo la replicación de los virus en mucha mayor extensión que la síntesis de ADN celular y de proteínas⁽⁵³⁾. También se han sintetizado complejos de bis-tiosemicarbazonas con

Pd(II) que presentan actividad *in vitro* contra líneas celulares de herpes resistentes al *acyclovir*⁽⁵⁷⁾.

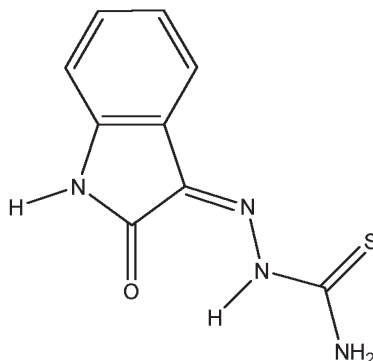


Fig. 1.18: Isatin-3-tiosemicarbazona

Por otra parte, también hay estudios de actividad de tiosemicarbazonas frente a retrovirus, siendo sometida la Isatin β -tiosemicarbazona a modificaciones sistemáticas en un intento de desarrollar fármacos con propiedades contra el SIDA^(58,59), teniendo algunos compuestos un índice terapéutico elevado y mostrándose efectivos contra el retrovirus M-MuLV.

Estas propiedades antivíricas suelen estar asociadas a la habilidad de las tiosemicarbazonas para inhibir la Ribonucleósido Difosfato Reductasa (RDR), pero también puede deberse a la inhibición de otros enzimas, tal como sucede en el *Rous sarcoma virus* (RSV), donde se inhibe la ADN polimerasa dependiente de ARN⁽⁵⁴⁾.

► Actividad antimicrobiana (antifúngica, antibacteriana, antiparásita)

La p-acetamidobenzaldehído tiosemicarbazona (tiacetazona), compuesto que habíamos mencionado previamente por sus propiedades antituberculosas, tiene actividad biológica contra muchos microorganismos. Así, la tiacetazona también ha sido usada contra *Mycobacterium leprae*, el microorganismo bacteriano responsable de la lepra, con una actividad muy similar a la observada en el tratamiento contra la tuberculosis. Asimismo, otras tiosemicarbazonas derivadas de 2-acetilpiridina presentan también actividad antileprótica, y se supone que esta actividad está relacionada con la gran capacidad quelatante de las tiosemicarbazonas tridentadas⁽⁵⁰⁾.

También es conocida la actividad antibacteriana de diversas tiosemicarbazonas α (N)-heterocíclicas y sus complejos metálicos para inhibir el crecimiento de un gran número de bacterias^(51,60-69) dañinas para el ser humano, como *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Neisseria gonorrhoeae*, *Neisseria meningitidis*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella-Enterobacter*, *Mycobacterium avium* o *Helicobacter pylori*, muchas de ellas resistentes a la penicilina, siendo normalmente más efectivas contra cultivos de

bacterias Gram positivas que Gram negativas^(60,69). En muchas de estas tiosemicarbazonas con actividad antibacteriana el anillo heterocíclico presente es de piridina, y parece que la disustitución sobre el nitrógeno tioamida⁽⁶¹⁾ y la formación de complejos plano-cuadrados diamagnéticos con un ligando lábil pueden favorecer dicha actividad antibacteriana de estos compuestos⁽⁶⁵⁻⁶⁸⁾.

Por otra parte, cabe destacar las propiedades antifúngicas de diversas tiosemicarbazonas heterocíclicas y sus complejos metálicos contra una gran variedad de hongos patógenos: *Aspergillus fumigatus*⁽⁷⁰⁾, *Aspergillus terreus*⁽⁷¹⁾, *Aspergillus Níger*^(21-24,72), *Chaetomium globosum*^(50,73), *Paecilomyces variotii*^(13,18,21-24,74), *Penicillium citrinum*⁽⁶⁵⁾, *Candida Albicans*^(65,66,70) o *Saccharomyces cerevisiae*⁽⁶⁵⁾.

La actividad antifúngica de las tiosemicarbazonas parece estar considerablemente afectada por los sustituyentes unidos a la molécula de tiosemicarbazona. Así, la mayor actividad se da en derivados de piridina 2-sustituidos, como 2-formilpiridina, 2-acetilpiridina o 2-benzoilpiridina. El tamaño de los sustituyentes sobre el nitrógeno tioamida y el metal involucrado en la formación de los complejos metálicos también influyen en la capacidad inhibidora contra los hongos. En el caso de los complejos de Cu(II) con los ligandos derivados de piridina, el potencial de reducción del ligando en el complejo, la magnitud del campo ligando y varias propiedades espectrales pueden correlacionarse con la actividad antifúngica⁽⁷⁵⁾. En estudios realizados por West y colaboradores con derivados de 2-acetilpiridina tiosemicarbazonas, se ha observado que la presencia de un átomo de hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno tioamida y la densidad electrónica del enlace C6-N2, que puede incrementarse por tautomerización o desprotonación al formarse los complejos, son factores importantes para que estos compuestos puedan inhibir el crecimiento de *A. Níger*⁽⁷²⁾, y también se ha comprobado los complejos de Cu(II) suelen ser más activos que los ligandos de partida contra *P. Variotii*⁽⁷⁴⁾.

Al estudiar la actividad de derivados de 2-acetilpirazina tiosemicarbazona frente a estos dos hongos patogénicos, West y colaboradores⁽²¹⁻²⁴⁾ observan que los ligandos que presentan isómeros conformacionales con enlaces de hidrógeno, que se asocian con la disustitución sobre el nitrógeno tioamida, poseen mayor potencial antifúngico que los que no dan lugar a este tipo de conformeros, además de comprobar que los complejos de Cu(II) son, en general, más activos que las tiosemicarbazonas libres y que los complejos de Ni(II), lo que parece indicar que la facilidad de reducción del centro metálico puede favorecer la actividad antifúngica. Además, dicha actividad se ve favorecida por la mayor planaridad de los compuestos, lo que puede ser debido a que los complejos no planares pueden presentar más dificultades para atravesar la barrera celular del hongo. Esta dependencia de la actividad de los complejos respecto al metal también ha sido comprobada en derivados de 2-acetilpiridina, relacionándose la inhibición del crecimiento de *P. Variotii* con el primer potencial de reducción de las tiosemicarbazonas coordinadas, que se ve afectado por la naturaleza del ion metálico y el volumen de los grupos unidos a la molécula de tiosemicarbazona⁽⁷¹⁾.

Sin embargo, no sólo los complejos de Cu(II) tienen una importante actividad antifúngica, ya que ésta también se da, por ejemplo, en tiosemicarbazonas derivadas de vanillín con Pt(II)⁽⁷⁶⁾, aunque el cambio de metal parece jugar un papel importante en la actividad debido a la distinta naturaleza conformacional y electrostática de las uniones metal-ligando⁽⁷⁰⁾.

Otra utilidad biológica tanto *in vivo* como *in vitro* de las tiosemicarbazonas y sus complejos metálicos es la de actuar contra protozoos parásitos como *Plasmodium berghei*^(61,77-81) y *Plasmodium falciparum*^(83,84) (responsables de la malaria), *Trypanosoma cruzi*⁽⁸⁴⁻⁸⁶⁾ (relacionado con la enfermedad de Chaga) y *Trypanosoma brucei*^(84,86) (asociado a enfermedad del sueño transmitida por la mosca tse-tse). La forma de actuación de las tiosemicarbazonas frente a estos parásitos es inhibiendo la acción de cisteína proteasas vitales para el ciclo vital de los parásitos, como son, respectivamente, falcipaina-2, rodesina y cruzaina.

Klayman y col. realizaron diversas pruebas de actividad antimalárica de tiosemicarbazonas derivadas de 2-acetilpiridina en ratones frente a *Plasmodium berghei*^(61,77-81), encontrando que la disustitución sobre el nitrógeno tioamida parece ser esencial para la actividad óptima contra *Plasmodium berghei*, sobre todo cuando dicho átomo de nitrógeno forma parte de ciclos de 6 o 7 miembros, siendo también esencial la presencia de un grupo tiocarbonilo o selenocarbonilo en lugar de carbonilo para la existencia de actividad antimalárica, lo que puede relacionarse con la capacidad quelatante frente a metales de transición. Algunas tiosemicarbazidas también han demostrado tener incluso más actividad que las tiosemicarbazonas respecto a *Plasmodium berghei*, pero este aumento de la actividad va acompañado por un incremento en la toxicidad⁽⁸⁰⁾. También se han realizado pruebas *in vitro* contra *Plasmodium falciparum*^(83,84), pudiendo correlacionarse la actividad antimalárica con la acción antineoplástica.

La actividad contra estos protozoos parásitos puede relacionarse con la capacidad de las tiosemicarbazonas para inhibir la actividad de un tipo de proteínas, las cisteína proteasas, que son esenciales para el ciclo vital de estos microorganismos, sintetizándose tiosemicarbazonas que pueden actuar contra *Trypanosoma cruzi*, *Plasmodium falciparum* y *Trypanosoma brucei* influyendo sobre la actividad *in vitro* de las cisteína proteasas asociadas a cada protozoo⁽⁸⁴⁻⁸⁶⁾, consiguiendo inhibir estas enzimas y bloqueando el ciclo celular de estos parásitos en células infectadas de mamíferos. Cabe mencionar que algunos de los compuestos utilizados son activos tanto contra las proteínas mencionadas como contra los parásitos, mientras que otros sólo han mostrado actividad contra los protozoos, pero no frente a las enzimas cruzaina, falcipaina-2 y rodesina.

Algunas tiosemicarbazonas también han demostrado poseer actividad antiamoebica *in vitro* contra el protozoo *Entamoeba histolytica*, que provoca disentería amoebica y flemón de hígado. Las tiosemicarbazonas activas frente a este protozoo son derivados de 2-carboxaldehído tiosemicarbazonas con grupos tiofeno^(87,88) o nitrofurano⁽⁸⁹⁾, aumentando la actividad antiamoebica con la presencia de grupos voluminosos unidos al

nitrógeno tioamida^(87,88), y resultando mayor la actividad biológica de los complejos respecto a los ligandos, lo que puede ser debido a que la coordinación del metal hace que se reduzca la polaridad del centro metálico, al repartir su carga con el ligando, lo que favorece la permeabilidad de los complejos a través de la capa lipídica de la membrana celular de los parásitos⁽⁸⁸⁾.

Por otra parte, algunas tiosemicarbazonas derivadas de 2-acetilpiridina también han mostrado actividad *in vitro* e *in vivo* contra varios parásitos nemátodos responsables de la filariasis (*Brugia pahangi*, *Acanthocheilonema viteae*, *Onchocerca gutturosa* y *Onchocerca volvulus*), que son transmitidos al ser humano en forma de larvas por la picadura de ciertos mosquitos⁽⁹⁰⁾.

► Actividad antitumoral

Las bis(tiosemicarbazonas) y N-heterociclo tiosemicarbazonas comprenden dos interesantes series experimentales de agentes quimioterapéuticos, sobre todo aquellos derivados de 1-formilisoquinolina y 2-formilpiridina tiosemicarbazona, presentando los derivados de 2-formilpiridina tiosemicarbazona la ventaja de poseer una mayor solubilidad en agua⁽⁹¹⁾. Así, diversas tiosemicarbazonas derivadas de 2-formilpiridina presentan actividad frente al sarcoma 180 de células ascíticas en ratones⁽⁹²⁻⁹⁴⁾, aunque resultan tóxicas a niveles terapéuticos, lo que ha dado lugar a la síntesis de otras tiosemicarbazonas heterocíclicas aromáticas en busca de potenciales agentes antitumorales para el ser humano.

French y Blanz llevaron a cabo estudios sistemáticos de la actividad de 2-formil tiosemicarbazonas con distintos anillos heterociclos, que revelaron que la cadena lateral de la tiosemicarbazona debe estar adyacente al N-heterocíclico y que un ligando tridentado NNS conjugado es esencial para que presenten actividad anticancerígena contra diversos tipos de células tumorales en ratones^(91,95-97).

Las tiosemicarbazonas heterocíclicas presentan un gran potencial antineoplástico, en particular los derivados de la 1-formilisoquinolina⁽⁹⁷⁻¹⁰⁰⁾ y 2-formilpiridina tiosemicarbazonas, comprobándose que su actividad se basa en bloquear la síntesis de ADN en las células de mamíferos inhibiendo la enzima ribonucleósido difostado reductasa (RDR), presumiblemente quelatando a un ion de hierro necesario para la actividad enzimática o por formación de un complejo enzima-hierro-tiosemicarbazona^(97,101) que inhiba la actividad de la RDR.

No obstante no se puede afirmar con absoluta certeza que la inhibición del RDR es el único mecanismo de la actividad antitumoral de las tiosemicarbazonas, ya que diversas tiosemicarbazonas heterocíclicas han demostrado alterar la actividad de otras enzimas como IMP deshidrogenasa, dihidrofolato reductasa, nucleósido quinasa o DNA polimerasa α en células leucémicas murinas y humanas⁽¹⁰²⁻¹⁰⁵⁾, y también se ha propuesto que la actividad contra células cancerígenas MCF-7 de un complejo octaédrico de Ni(II) con

1,2-naftoquinona tiosemicarbazona se puede relacionar con la estabilización de un complejo entre ADN y topoisomerasa II⁽¹⁰⁶⁾. Además, la actividad citotóxica de complejos derivados de 2-formilpiridina tiosemicarbazonas se ha relacionado con la capacidad de reacción con tioles intracelulares, que está condicionada por la facilidad de reducción de los complejos^(107,108).

Entre los derivados de 2-formilpiridina, la introducción de un grupo 3-hidroxi en el anillo heterocíclico para dar lugar al compuesto denominado 3-HP (Fig. 1.19) provoca una disminución de la toxicidad y un aumento de la actividad antitumoral, mientras que la 5-hidroxi-2-formilpiridina tiosemicarbazona (5-HP)⁽⁹⁵⁾ es altamente efectiva frente a la leucemia L1210, al carcinoma ascítico de Ehrlich y al linfoma L-5178Y, y presenta actividad moderada frente al carcinoma pulmonar de Lewis y al adenocarcinoma 755.

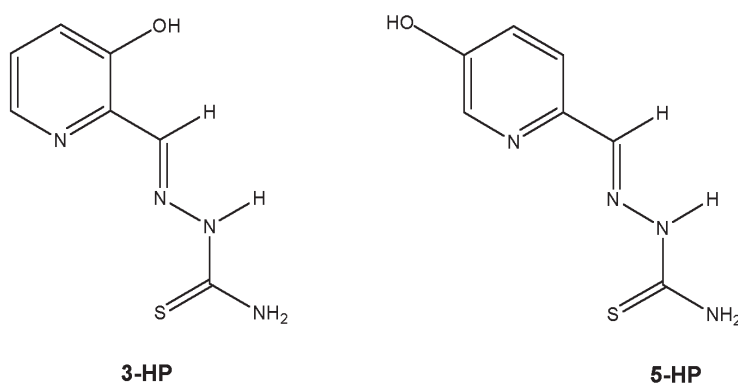


Fig. 1.19: Estructuras de 3-HP y 5-HP

La principal diferencia entre ambos ligandos es que el 3-HP puede actuar como ligando tridentado ONS o NNS, mientras que el 5-HP no puede actuar como ligando ONS, excepto en complejos polinucleares.

El ligando 5-HP fue sometido a evaluación clínica⁽¹⁰⁹⁾, pero los estudios de fase I demostraron una escasa actividad antitumoral en humanos, probablemente debido a la rápida formación y eliminación de un derivado glucurónico inactivo y a la relativamente baja capacidad de inhibición de la RDR. Para solventar estos problemas, se sintetizaron un gran número de nuevos derivados de 2-formilpiridina tiosemicarbazonas⁽¹¹⁰⁻¹¹⁵⁾, demostrándose que estos compuestos son inhibidores de la síntesis de ADN en las células de mamíferos, determinándose que el mecanismo de acción de estas tiosemicarbazonas consiste en el bloqueo de la síntesis de ADN por inhibición de la RDR, una enzima clave que interviene en la etapa limitante para generar precursores del ADN mediante la conversión de ribonucleótidos en desoxiribonucleótidos.

Como resultado de estos estudios, se realizaron recientemente nuevos experimentos en fase I en pacientes a los que se administró 3-aminopiridin-2-carboxaldehído tiosemicarbazona (3-AP), tanto en solitario^(116,117) como en combinación con gemcitabina⁽¹¹⁸⁾,

resultando esta administración conjunta de fármacos la que demostró mejores resultados de actividad antitumoral en los pacientes, mereciendo futuras investigaciones en fase II.

Respecto a los complejos metálicos de tiosemicarbazonas que han demostrado actividad citotóxica contra células tumorales murinas o humanas, la mayoría de los compuestos activos son de cobre(II)^(104,105,119-121), aunque también se ha observado actividad citotóxica y neoplástica en numerosos complejos de paladio(II) y platino(II)⁽¹²²⁻¹²⁷⁾, incluso en complejos tetranucleares ortometalados⁽¹²⁸⁾.

También se han realizado estudios con complejos diorganoestánnicos^(129,130) que inhiben la proliferación de FLC (células eritroleucémicas de Friend) y de diversas bis-tiosemicarbazonas, como las derivadas de cetoxal bistiosemicarbazona⁽¹³¹⁾ y complejos de 2,6-diacetilpiridina bis-tiosemicarbazonas con manganeso(II), hierro(II) y (III), cobalto(II), níquel(II), cobre(II), zinc(II), paladio(II) y platino(II)⁽¹³²⁻¹³⁴⁾.

Según Cao y colaboradores⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾, la acción antitumoral de los complejos metálicos con tiosemicarbazonas puede interpretarse a partir de uno de los siguientes mecanismos de reacción:

- a) Inhibición de la ribonucleótido reductasa mediante la coordinación de la tiosemicarbazona al hierro(II), que es el centro activo de ésta. Este mecanismo implicaría una disociación del complejo para liberar una molécula de tiosemicarbazona con una estereoisomería adecuada para bloquear el centro activo de la RDR. En este mecanismo se conjugan tanto efectos estéricos como electrónicos.
- b) Oxidación de la tiosemicarbazona al correspondiente 2-amino-1,3,4-tiadiazol por efecto de la reducción del metal. Este mecanismo concuerda con el hecho de que sean los complejos de cobre(II) y cobalto(II) los de mayor citotoxicidad. En principio, la oxidación está más favorecida en el caso de tiosemicarbazonas derivadas de aldehídos que de las derivadas de cetonas, puesto que facilitan la formación de un ciclo.
- c) Interacción del complejo metálico, mediante procesos redox, con el radical superóxido u otro radical importante a nivel celular. Este mecanismo permitiría explicar la mayor citotoxicidad de los complejos de cobre(II), puesto que en algunos compuestos de este metal se ha observado su acción dismutante sobre el radical superóxido.

► Otras aplicaciones

En relación a su capacidad para modificar el ciclo celular e interferir en los procesos de síntesis y rotura de ADN, se ha comprobado la actividad nucleasa *in vitro* de diversas tiosemicarbazonas en plásmidos de ADN, comprobándose que inducen la rotura de ADN^(138,139).

El estudio de tiosemicarbazonas tridentadas N,N,S derivadas de pirazina para comprobar su capacidad de actuar como potenciales agentes terapéuticos para evitar el exceso de hierro en el tratamiento de pacientes con anemia de Cooley también está relacionado con las propiedades de las tiosemicarbazonas comentadas con anterioridad, ya que se basa en la quelación de hierro, obteniéndose buenos resultados *in vivo* e *in vitro*⁽¹⁴⁰⁾.

También se han comprobado las actividades anticonvulsionantes de benzotiazolil-2-tiosemicarbazonas⁽¹⁴¹⁾ en ratones, provocando poca neurotoxicidad.

En radiofarmacia, se ha empleado cobre(II) diacetil-bis(⁴N-metiltiosemicarbazona), ⁶⁴Cu-ATSM, para administrar una alta dosis local de terapia de radiación después de la absorción por parte de las células tumorales, siendo mejores los resultados obtenidos mediante la administración conjunta junto con 2-desoxiglucosa (2-DG). Así, la utilización de 2-DG en ratones contra el carcinoma EMT-6 parece que produce algunos cambios metabólicos en las células tumorales, lo que aumenta la eficacia radioterapéutica de ⁶⁴Cu-ATSM⁽¹⁴²⁾.

Otras utilidades interesantes de algunas tiosemicarbazonas son las propiedades fluorescentes de algunos compuestos, lo que puede utilizarse para ver la distribución intracelular en diversas células cancerígenas humanas⁽¹⁴³⁾, o la utilización de complejos de Pd(II) para catalizar la reacción de Suzuki-Miyaura⁽¹⁴⁴⁾.

4. Relación estructura-actividad

Como hemos comprobado al repasar las diversas propiedades de interés biológico de las tiosemicarbazonas, hay una serie de condicionantes estructurales que hacen que determinados compuestos posean una determinada actividad biológica y otras no.

Así, Klayman y colaboradores realizaron diversas pruebas de actividad antimalárica de tiosemicarbazonas derivadas de 2-acetilpiridina en ratones frente a *Plasmodium berghei*^(61,77-81), con distintos sustituyentes sobre el nitrógeno tioamida, cambiando azufre por selenio⁽¹⁴⁵⁾ y probando complejos con distintos metales de transición. El mecanismo de acción se asoció a la inhibición de la RDR, y se encontraron las siguientes correlaciones entre estructura y actividad de las tiosemicarbazonas:

- El cambio de un grupo tiocarbonilo por uno carbonilo hace que se pierda la actividad antimalárica, mientras que si el cambio es por un átomo de selenio, la actividad es similar, produciéndose una disminución de la toxicidad.
- El punto de unión de la cadena tiosemicarbazona al anillo heterociclo debe ser por la posición 2 del anillo, ya que si es a través de las posiciones 3 o 4 se pierde la actividad.

- Si el átomo de nitrógeno del anillo piridínico se reemplaza por un carbono para dar lugar a otro anillo aromático fenilo, la actividad disminuye.
- Si se sustituye el grupo metilo unido al carbono azometino por otro radical alquilo o por hidrógeno, la actividad se reduce.
- La presencia de grupos voluminosos o radicales cíclicos sobre el nitrógeno tioamida provoca un aumento de la actividad, optimizándose la actividad antimalárica cuando dicho nitrógeno está disustituido.
- Los ligandos libres muestran, en general, mayor actividad contra *Plasmodium berghei* que los complejos metálicos, aunque los complejos de cobre(II) presentan una actividad similar a los ligandos.

Los estudios estructura-actividad ayudan a dilucidar los requisitos para una óptima interacción entre enzima e inhibidor. Así, se ha encontrado que la posición C6 de 2-formilpiridina tiosemicarbazona y la posición C3 de la 1-formilisoquinolina tiosemicarbazona son equivalentes respecto a la orientación del inhibidor en el lugar de unión enzimático y que existe poca o nula tolerancia a la modificación de dicha posición. La introducción de un grupo m-aminofenilo en la posición C4 del anillo piridínico aumenta la inhibición de la enzima, sugiriendo que una región hidrofóbica enlazante es adyacente al lugar enlazante inhibidor de la enzima^(50,111), encontrándose que efectos electrónicos y lipofílicos juegan un papel importante en la actividad⁽¹⁴⁶⁾.

Al estudiar la actividad de derivados de 2-acetilpirazina tiosemicarbazona frente a *A. Niger* y *P. Variotii*, dos hongos patogénicos humanos, West y colaboradores también comprobaron la existencia de diversas correlaciones entre la estructura de las tiosemicarbazonas y la actividad antifúngica de éstas, comprobando que los ligandos que presentaban isómeros conformacionales con enlaces de hidrógeno, lo que sucede con ligandos disustituidos sobre el nitrógeno tioamida, poseen mayor potencial antifúngico que los que no dan lugar a este tipo de conformeros. Además, los complejos metálicos de Cu(II) son, en general, más activos que las tiosemicarbazonas libres y que los complejos de Ni(II), lo que parece indicar que la facilidad de reducción del centro metálico puede favorecer la actividad antifúngica⁽²¹⁻²⁴⁾.

Cao y colaboradores⁽¹³⁵⁻¹³⁷⁾ han estudiado la actividad citotóxica *in vitro* de diversas tiosemicarbazonas y sus complejos metálicos, entre ellos los de cobre(II), en función de ciertas variables, asociando la actividad citotóxica con la eliminación del radical superóxido en las células, llegando a las siguientes conclusiones:

- La estructura del complejo, expresado en términos del número de coordinación, no es un factor determinante en su actividad citotóxica.
- La citotoxicidad depende de la propia tiosemicarbazona y, en la mayoría de los casos, los compuestos de coordinación presentan mayor citotoxicidad que la correspondiente tiosemicarbazona libre.

- Los complejos más citotóxicos son los de cobre(II) y le siguen los de cobalto(III), es decir, los metales que más fácilmente experimentan procesos redox.

Resumiendo estas conclusiones, se puede considerar que para este tipo de complejos los efectos estructurales no son determinantes en sus propiedades citotóxicas a través del enlace, sino sobre la potencialidad de desarrollar reacciones de tipo redox. En este sentido, la presencia de ligandos orgánicos puede conformar los efectos electrónicos del complejo.

Como conclusiones respecto a las propiedades de estas tiosemicarbazonas que hemos visto en esta introducción podemos indicar que:

- Las tiosemicarbazonas pueden actuar como ligandos catiónicos, neutros o aniónicos, siendo estas dos últimas opciones las más frecuentes.
- Pueden comportarse como ligandos de diversa denticidad, y en la coordinación pueden participar el átomo de azufre, uno o más átomos de nitrógeno y otros heteroátomos situados en grupos adyacentes.
- Como consecuencia de lo anterior, las tiosemicarbazonas pueden dar lugar a complejos con diversos índices de coordinación, siendo los más frecuentes los que sitúan entre 4 y 6. Asimismo, los complejos formados pueden ser mononucleares o polinucleares.
- El comportamiento de las tiosemicarbazonas como ligandos tridentados mediante la coordinación adicional a un heteroátomo adyacente a la molécula de tiosemicarbazona parece que es un requisito imprescindible para que presenten actividad biológica, incrementándose esta, en ocasiones, al producirse la coordinación a metales de transición.

Bibliografía

1. Dogmak, G.; Behnisch, R.; Mietzsch, F.; Schmidt, H. *Naturwissenschaften*, 33, 315, 1946.
2. Gingras, B. A.; Somorjai, R. L.; Bayley, C. H. *Can. J. Chem.*, 39, 973, 1961.
3. Lobana T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; García-Tasende, M. S.; Sordo, J. *Inorg. Chim. Acta*, 267, 169, 1998.
4. Sutton, L. E. *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (Supplement), The chemical society, London, 1965.
5. Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D. *Structure Correlation*, 2, VCH, Weinheim, 1994.
6. Padhye, S. B.; Kauffman, G. B. *Coord. Chem. Rev.*, 63, 127, 1985.
7. Ablov, A. V.; Stukan, R. A.; Turta, K. I.; Gerbelev, N. V.; Dyatlova, C. V.; Barba, N.A. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 19, 109, 1977.
8. West, D. X.; Swearingen, J. K.; Romack, T. J.; Billeh, I. S.; Jasinski, J. P.; Li, Y.; Staples, R. J. *J. Mol. Structure*, 570, 129, 2001.
9. Domiano, P.; Gasparri Fava, G.; Nardelli, M.; Sgarabotto, P. *Acta Crystallogr.*, 25B, 343, 1969.
10. Andreetti, G. D.; Domiano, P.; Gasparri Fava, G.; Mardelli, M.; Sgarabotto, P. *Acta Crystallogr.*, 26B, 1005, 1970.
11. Gerbelev, N. V.; Revenko, M. D.; Leovats, V. M. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 22, 1009, 1977.
12. Coghi, L.; Lanfredi, A. M. M.; Tiripicchio, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 1808, 1976.
13. West, D. X.; Ooms, C. E.; Saleda, J. S.; Gebremedhin, H.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 19, 554, 1994.
14. De Sousa, G. F.; West, D. X.; Brown, C. A.; Swearingen, J. K.; Martínez, J. V.; Toscano, R. A.; Ortega, S. H.; Hörner, M.; Bortoluzzi, A. J.. *Polyhedron*, 19, 841, 2000.
15. García Santos, M. I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
16. Swearingen, J. K.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 25, 241, 2000.
17. West, D. X.; Carlson, C. S.; Bouck, K. J.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 16(2), 271, 1991.
18. West, D. X.; Gebremedhin, H.; Romack, T. J.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 19(4), 426, 1994.
19. West, D. X.; Kozub, N. M.; Bain, G. A. *Transition Met. Chem.*, 21(1), 52, 1996.
20. West, D. X.; Bain, G. A.; Butcher, R. J.; Valdés-Martínez, J.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S.; Jasinsky, J. P.; Li, Y.; Pozdniakiv, R. Y. *Polyhedron*, 15(4), 665, 1996.
21. West, D. X.; Carlson, C. S.; Liberta, A. E.; Scovill, J. P. *Transition Met. Chem.*, 15(5), 383, 1990.
22. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Gebremedhin, H.; Castiñeiras, A.; Liberta, A. E. *Polyhedron*, 12(15), 1887, 1993.
23. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Liberta, A. E.; Chen, X.; Willett, R. D. *Transition Met. Chem.*, 18, 221, 1993.
24. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Owens, M. D.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 22(4), 366, 1997.
25. West, D. X.; Owens, M. D. *Transition Met. Chem.*, 23(1), 87, 1998.

26. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; West, D. X. *Polyhedron*, 18, 3695, 1999.
27. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Liberta, A. E.; Maichle-Mössmer, C.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 54b, 777, 1999.
28. Casas, J. S.; Castellano, E. E.; Ellena, J.; García-Tasende, M. S.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Touceda-Varela, A. *Inorganic Chem. Commun.*, 7, 1109, 2004.
29. Werber, G.; Aversa, M. C.; Buccheri, F. *Ann. Chim.*, 59, 912, 1969.
30. Gladstone, W. A. F.; Aylward, J. B.; Norman, R. O. C. *J. Chem. Soc.*, 18C, 2587, 1969.
31. Lambe, T. M.; Butler, R. N.; Scott, F. L. *Chemistry & Industry*, 35, 996, 1971.
32. Gruttadauria, M.; Buccheri, F.; Buscemi, S.; Cusmano, G.; Noto, R.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.*, 29, 233, 1992.
33. Noto, R.; Lo Meo, P.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.*, 33, 863, 1996.
34. Buscemi, S.; Gruttadauria, M. *Tetrahedron*, 56, 999, 2000.
35. Noto, R.; Buccheri, F.; Cusmano, G.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.*, 28, 1421, 1991.
36. Noto, R.; Lo Meo, P.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.*, 36, 667, 1999.
37. Lo Meo, P.; Gruttadauria, M.; Noto, R. *Arkivoc*, 114, 2005.
38. Castiñeiras, A.; Bermejo, E.; West, D. X. *J. Mol. Struct.*, 478, 73, 1999.
39. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Pelisi, G.; Rodríguez-Argüelles, M. C.; Tarasconi, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3035, 1995.
40. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X., comunicación privada.
41. Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; Dehnen, S.; Sevillano, P. *Polyhedron*, 25, 3653, 2006.
42. Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Flippen-Anderson, J. L.; Gilardi, R. Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 63, 273, 1991.
43. Gómez-Sáiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Arnaiz, F. J.; Rojo, T. *Inorg. Chem.*, 41, 1345, 2002.
44. Gómez-Sáiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnaiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2639, 2003.
45. Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Comm.*, 8, 259, 2005.
46. Ferrari, M. B.; Bisceglie, F.; Pelosi, G.; Tarasconi, P.; Albertini, R.; Bonati, A.; Lunghi, P.; Pinelli, S. *J. Inorg. Biochem.*, 83, 169, 2001.
47. Matesanz, A. I.; Cuadrado, I.; Pastor, C.; Souza, P. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 631, 780, 2005.
48. Gómez-Sáiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3409, 2005.
49. Chawla, S. K.; Arora, M.; Nättinen, K.; Rissanen, K. *Polyhedron*, 25, 627, 2006.
50. West, D. X.; Padhye, S. B.; Sonawane, P. B. *Structure and Bonding*, 76, 1, 1991.
51. Bermudez, L. E.; Reynolds, R.; Kolonoski, P.; Aralar, P.; Inderlied, C. B.; Young, L. S. *Antimicrob. Agents Chemother.*, 47, 2685, 2003.

52. Milaczarska, B.; Foks, H.; Trapkowski, Z.; Milzyska-Kolaczek, A.; Janowiec, M.; Zwolska, Z.; Andrzejczyk, Z. *Acta Pol. Pharm.*, 55(4), 289, 1998.
53. Shipman, C.; Smith, S. H.; Drach, J. C.; Klayman, D. L. *Antimicrob. Agents Chemother.*, 19, 682, 1981.
54. Kaska, W. C.; Carrano, C.; Michalowski, J.; Jackson, J.; Levinson, W. *Bioinorg. Chem.*, 8, 225, 1978.
55. Bain, G. A.; West, D. X.; Krejci, J.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; Toscano, R. A. *Polyhedron*, 16(5), 855, 1996.
56. Logan, J. C.; Fox, M. P.; Morgan, J. H.; Makohon, A. M.; Pfau, C. J. *J. Gen. Virol.*, 28, 271, 1975.
57. Genova, P.; Varadinova, T.; Matesanz, A. I.; Marinova, D.; Souza, P. *Toxicology and Appl. Pharmacol.*, 197, 107, 2004.
58. Teitz, Y.; Barko, N.; Abramoff, M.; Ronen, D. *Chemotherapy*, 40, 195, 1994.
59. Bal, T. R.; Anand, B.; Yogeewari, P.; Sriram, D. *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, 15, 4451, 2005.
60. Dobek, A. S.; Klayman, D. L.; Dickson, E. T.; Scovill, J. P.; Tramont, E. C. *Antimicrob. agents chemother.*, 18(1), 27, 1980.
61. Klayman, D. L.; Lin, A. J.; Hoch, J. M.; Scovill, J. P.; Lambros, C.; Dobek, A. S. *J. Pharm. Sciences*, 73(12), 1763, 1984.
62. Christenson, C.; Rodríguez, J. R.; Gorbea, H. F.; Ramírez-Ronda, C. H. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 27, 570, 1985.
63. Offiong, O. E.; Martelli, S. *Farmaco*, 49, 513, 1994.
64. Briand, G. G.; Burford, N. *Chem. Rev.*, 99, 2601, 1999.
65. Kasuga, N. C.; Sekino, K.; Koumo, C.; Shimada, N.; Ishikawa, M.; Nomiya, K. *J. Inorg. Biochem.*, 84, 55, 2001.
66. Kovala-Demertzi, D.; Demertzi, M. A.; Miller, J. R.; Papadopoulou, C.; Dodorou, C.; Filousis, G., S. K.; J. *Inorg. Biochem.*, 86, 555, 2001.
67. Kasuga, N. C.; Sekino, K.; Ishikawa, M.; Honda, A.; Yokohama, M.; Nakano, S.; Shimada, N.; Kouma, C.; Nomiya, K. *J. Inorg. Biochem.*, 96, 298, 2003.
68. Kovala-Demertzi, D.; Demertzi, M. A.; Filiou, E.; Pantazaki, A. A.; Yadav, P. N.; Miller, J. R.; Zheng, Y.; Kyriakidis, D. A. *BioMetals*, 16, 411, 2003.
69. Rodríguez-Argüelles, M. C.; López Silva, E. C.; Sanmartín, J.; Bacchi, A.; Pelizzi, C.; Zani, F. *Inorganica Chimica Acta*, 357(9), 2543, 2004.
70. Parwana, H. K.; Singh, G.; Talwar, P. *Inorg. Chim. Acta*, 108, 87, 1985.
71. Kumbhar, A. S.; Padhye, S. B.; West, D. X.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 16(2), 276, 1991.
72. West, D. X.; Carlson, C. S.; Whyte, A. C. *Transition Met. Chem.*, 15, 43, 1990.
73. Wiles, D. M.; Suprunchuk, T. *J. Med. Chem.*, 14(3), 252, 1971.
74. West, D. X.; Thientanavanich, I.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 20(3), 303, 1995.
75. Liberta, A. E.; West, D. X. *BioMetals*, 5(2), 121, 1992.
76. Offiong, O. E.; Etok, C.; Martelli, S.; *Farmaco*, 51 (12), 801, 1996.

77. Klayman, D. L.; Bartosevich, J. F.; Griffin, T. S.; Mason, C. J.; Scovill, J. P. *J. Med. Chem.*, 22(7), 855, 1979.
78. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Mason, C. J. *J. Med. Chem.*, 22(11), 1367, 1979.
79. Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Franchino, C. F. *J. Med. Chem.*, 25, 1261, 1982.
80. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Bruce, J. *J. Med. Chem.*, 26, 35, 1983.
81. Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Lambros, C.; Childs, G. E.; Notsch, J. D. *J. Med. Chem.*, 27, 87, 1984.
82. Lambros, C.; Childs, G. E.; Notsch, J. D.; Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Davidson, D. E. *Antimicrob. agents chemother.*, 22(6), 981, 1982.
83. Walcourt, A.; Loyevsky, M.; Lovejoy, D. B.; Gordeuk, V. R.; Richardson, D. R. *Internacional J. Biochem. & Cell Biol.*, 36, 401, 2004.
84. Greenbaum, D. C.; Mackey, Z.; Hansell, E.; Doyle, P.; Gut, J.; Caffrey, C. R.; Lehrman, J.; Rosenthal, P. J.; McKerrow, J. H.; Chibale, K. *J. Med. Chem.*, 47, 3212, 2004.
85. Aguirre, G.; Boiani, L.; Cerecetto, H.; Fernández, M.; González, M.; Denicola, A.; Otero, L.; Gambino, D.; Rigol, C.; Olea-Azar, C.; Faundez, M. *Bioorganic & Med. Chem.*, 12, 4885, 2004.
86. Fujii, N.; Mallari, J. P.; Hansell, E. J.; Mackey, Z.; Doyle, P.; Zhou, Y. M.; Gut, J.; Rosenthal, P. J.; McKerrow, J. H.; Guy, R. K. *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, 15, 121, 2005.
87. Shailendra, N. B.; Naqvi, F.; Azam, A. *Bioorganic & Med. Chem. Letters*, 13, 689, 2003.
88. Bharti, N.; Athar, F.; Maurya, M. R.; Azam, A. *Bioorganic & Med. Chem.*, 12, 4679, 2004.
89. Sharma, S.; Athar, F.; Maurya, M. R.; Naqvi, F.; Azam, A. *Eur. J. Med. Chem.*, 40, 557, 2005.
90. Klayman, D. L.; Lin, A. J.; Mc Call, J. W.; Wang, S. Y.; Townson, S.; Grögl, M.; Kinnamon, K. E. *J. Med. Chem.*, 34, 1422, 1991.
91. French, F. A.; Blanz, E. J.; DoAmaral, Jr. J. R.; French, D. A. *J. Med. Chem.*, 13(6), 1124, 1970.
92. Lin, L. F.; Lee, S. J.; Chen, C. T. *Heterocycles*, 7(1), 347, 1977.
93. Chen, C. T.; Chen, S. F.; Lee, S. J. *Heterocycles*, 5(1), 239, 1976.
94. Agrawall, K. C.; Booth, B. A.; DeNuzzo, S. M.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, 18(4), 368, 1975.
95. Blanz, E. J.; French, Jr. F. A. *Cancer Research*, 28, 2419, 1968.
96. French, Jr. F. A.; Blanz, E. J. *J. Med. Chem.*, 17(2), 172, 1974.
97. French, F. A.; Blanz Jr., E. J.; do Amaral, J. R.; French, D. A. *J. Med. Chem.*, 13, 1117, 1970.
98. Antonini, I.; Claudi, F.; Franchetti, P.; Grifantini, M.; Martelli, S. *J. Med. Chem.*, 20(3), 447, 1977.
99. Mohan, M.; Sharma, P.; Jha, N. K. *Inorg. Chim. Acta*, 106, 117, 1985.
100. Liu, M. C.; Lin, T. S.; Penketh, P.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, 38(21), 4234, 1995.
101. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Mason, C. J.; Bartosevich, J. F.; Bruce, J.; Lin, A. J. *Arzneimittel-Forschung*, 33, 909, 1983.
102. Hall, I. H.; Rajendran, K. G.; West, D. X.; Liberta, A. E. *Anti-Cancer Drugs*, 4(2), 231, 1993.
103. Hall, I. H.; Wong, O. T.; Chapman, J. M. *Anticancer Drugs*, 6(1), 147, 1995.
104. West, D. X.; Liberta, A. E.; Rajendran, K. G.; Hall, I. H. *Anticancer Drugs*, 4(2), 241, 1993.

105. Miller, M. C.; Bastow, K. F.; Stineman, C. N.; Vance, J. R.; Song, S. C.; West, D. X.; Hall, I. H. *Arch. Pharm.*, 331(4), 121, 1998.
106. Chen, J.; Huang, Y.; Liu, G.; Afrasiabi, Z.; Sinn, E.; Padhye, S.; Ma, Y. *Toxicology and Appl. Pharmacol.*, 197, 40, 2004.
107. Kovala-Demertzi, D.; Miller, J. R.; Kourkouvelis, N.; Hadjikakou, S. K.; Demertzis, M. A. *Polyhedron*, 18, 1005, 1999.
108. García-Tojal, J.; García-Orad, A.; Álvarez Díaz, A.; Serra, J. L.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *J. Inorg. Biochem.*, 84, 271, 2001.
109. De Conti, R. C.; Toftness, B. R.; Agrawal, K. C.; Tomchick, R.; Mead, J. A.; Bertino, J. R.; Sartorelli, A. C.; Creasey, W. A. *Cancer research*, 32(7), 1455, 1972.
110. Cory, J. G.; Cory, A. H.; Rappa, G.; Lorico, A.; Liu, M. C.; Lin, T. S.; Sartorelli, A. C. *Biochem. Pharmacol.*, 48(2), 335, 1994.
111. Agrawal, K. C.; Lin, A. J.; Booth, B. A.; Wheaton, J. R.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, 17(6), 631, 1974.
112. Agrawal, K. C.; Booth, B. A.; DeNuzzo, S. M.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, 19(10), 1209, 1976.
113. Wang, Y.; Liu, M. C.; Lin, T. S.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, 35(20) 3667, 1992.
114. Liu, M. C.; Lin, T. S.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, 35, 3672, 1992.
115. Liu, M. C.; Lin, T. S.; Cory, J. G.; Cory, A. H.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, 39, 2586, 1996.
116. Feun, L.; Modiano, M.; Lee, K.; Mao, J.; Marini, A.; Savaraj, N.; Plezia, P.; Almassian, B.; Colacino, E.; Fischer, J.; MacDonald, S. *Cancer Chemother. Pharmacol.*, 50, 223, 2002.
117. Wadler, S.; Makower, D.; Clairmont, C.; Lambert, P.; Fehn, K.; Sznol, M. *Journal of Clinical Oncology*, 22(9), 1553, 2004.
118. Yen, Y.; Margolin, K.; Doroshow, J.; Fishman, M.; Jonson, B.; Clairmont, C.; Sullivan, D.; Sznol, M. *Cancer Chemother. Pharmacol.*, 54, 331, 2004.
119. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Leporati, E.; Pelosi, G.; Rossi, R.; Tarasconi, P.; Albertini, R.; Bonati, A.; Lunghi, P.; Pinelli, S. *J. Inorg. Biochem.*, 70(2), 145, 1998.
120. Ainscough, E. W.; Brodie, A. M.; Denny, W. A.; Finlay, G. J.; Ranford, J. D.; *J. Inorg. Biochem.*, 70(3-4), 175, 1998.
121. Miller, M. C.; Stineman, C. N.; Vance, J. R.; West, D. X.; Hall, I. H. *Anticancer Res.*, 18(6A), 4131, 1998.
122. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Valle, G.; Papageorgiou, A. *J. Inorg. Biochem.*, 68(2), 147, 1997.
123. Papageorgiou, A.; Iakovidou, Z.; Mourelatos, D.; Mioglou, E.; Boutis, L.; Kotsis, A.; Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; West, D. X.; Demertzis, M. A. *Anticancer Res.*, 17(1A), 247, 1997.
124. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M. A.; Varagi, V.; Papageorgiou, A.; Mourelatos, D.; Mioglou, E.; Iakovidou, Z.; Kotsis, A. *Chemotherapy*, 44(6), 421, 1998.
125. Quiroga, A. G.; Pérez, J. M.; Montero, E. I.; Masaguer, J. R.; Alonso, C.; Navarro-Ranninger, C. *J. Inorg. Biochem.*, 70(2), 117, 1998.
126. Quiroga, A. G.; Pérez, J. M.; López-Solera, I.; Masaguer, J. R.; Luque, A.; Roman, P.; Edwards, A.; Alonso, C.; Navarro-Ranninger, C. *J. Med. Chem.*, 41(9), 1399, 1998.

127. Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Coluccia, M. *J. Inorg. Biochem.*, 78, 347, 2000.
128. Gómez Quiroga, A.; Navarro Ranninger, C. *Coord. Chem. Rev.*, 248, 119, 2004.
129. Casas, J. S.; García-Tasende, M. S.; Maichle-Moessmer, C.; Rodríguez-Argüelles, C.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vázquez-López, A.; Pinelli, S.; Lunghi, P.; Albertini, R. *J. Inorg. Biochem.*, 62(1), 41, 1996.
130. Casas, J. S.; Rodríguez-Argüelles, M. C.; Russo, U.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Vázquez-López, A.; Pinelli, S.; Lunghi, P.; Bonati, A.; Albertini, R. *J. Inorg. Biochem.*, 69(4), 283, 1998.
131. Petering, H. G.; VanGiessen, G. J.; Crim, J. A.; Buskirk, H. H.; *J. Med. Chem.*, 9(3), 420, 1966.
132. Mohan, M.; Agarawal, A.; Jha, N. K. *J. Inorg. Biochem.*, 34(1), 41, 1988.
133. Rodríguez-Argüelles, M. C.; Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Pelizzi, C.; Tarasconi, P.; Albertini, R.; Dall'Aglio, P. P.; Lunghi, P.; Pinelli, S. *J. Inorg. Biochem.*, 58(3), 157, 1995.
134. Matesanz, A. I.; Pérez, J. M.; Navarro, P.; Moreno, J. M.; Colacio, E.; Souza, P. *J. Inorg. Biochem.*, 76(1), 29, 1999.
135. Cao Vázquez, R.; Díaz García, A. *Rev. Cubana*, 23(1-2), 25, 1989.
136. García Minsal, A.; Cao Vázquez, R.; Canales Enríques, C. *Rev. Cubana*, 23(1-2), 29, 1989.
137. Cao, R.; García, A.; Castell, E. *Monatshefte für Chemie*, 123, 487, 1992.
138. Reddy, K. H.; Babu, M. S.; Babu, P. S.; Dayananda, S. *Indian J. Chem.*, 43 A, 1223, 2004.
139. Aguirre, M. C.; Borrás, J.; Castiñeiras, A.; García-Monteagudo, J. M.; García-Santos, I.; Niclós, J.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1231, 2006.
140. Spingarn, E.; Sartorelli, A. C. *J. Med. Chem.*, 22, 1314, 1979.
141. Yogeewari, P.; Sriram, D.; Mehta, S.; Nigam, D.; Kumar, M. M.; Murugesan, S.; Stables, J. P.; *Farmaco*, 60, 1, 2005.
142. Aft, R. L.; Lewis, J. S.; Zhang, F.; Kim, J.; Welch, M. J. *Cancer Research*, 63, 5496, 2003.
143. Cowley, A. R.; Davis, J.; Dilworth, J. D.; Donnelly, P. S.; Dobson, R.; Nightingale, A.; Peach, J. M.; Shore, B.; Kerr, D.; Seymour, L. *Chem. Commun.*, 845, 2005.
144. Kostas, I. D.; Andreadaki, F. J.; Kovala-Demertzi, D.; Prentjas, C.; Demertzis, M. A. *Tetrahedron Letters*, 46, 1967, 2005.
145. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Mason, C. J. *Eur. J. Med. Chem.-Chimica Therapeutica*, 16(4), 317, 1981.
146. Tinland, B. *Farmaco*, 31(12), 888, 1976.

II

Objetivos y planteamiento experimental

Tal como se comentaba en la Introducción, es bien conocido el interés suscitado por diversas tiosemicarbazonas y sus complejos metálicos, tanto desde el punto de vista biológico como de su capacidad coordinativa, sin olvidar la posibilidad de dar lugar a reacciones de ciclación, condensación y desulfuración. Estas características hacen que estos compuestos sigan manteniendo un especial interés en las áreas de la química de coordinación y bioquímica.

Continuando los estudios sobre tiosemicarbazonas y sus complejos metálicos que mantiene el Grupo de Investigación desde hace varios años, se pretende en el presente trabajo realizar un estudio de síntesis y caracterización estructural de diversas $\alpha(N)$ -heterociclo tiosemicarbazonas derivadas de la 2-pirazinaformamida (Fig. 2.1) y su comportamiento coordinativo frente a iones metálicos de transición de metales de los grupos 10 y 12.

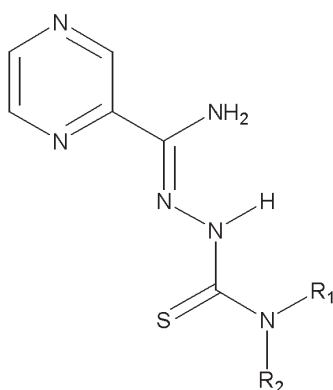


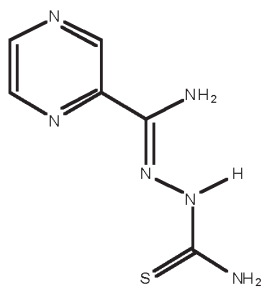
Fig. 2.1

La presencia de un grupo amino sobre el carbono azometino pretende conferir a dichas tiosemicarbazonas un diferente comportamiento respecto a otras $\alpha(N)$ -heterociclo tiosemicarbazonas tales como los 2-formil o 2-acetil derivados, dado que la existencia en las moléculas de un carbono amida sobre el fragmento tiosemicarbazona en lugar de un carbono aldehído o cetónico aumenta la solubilidad de la misma en agua, lo cual debe favorecer un aumento de la actividad biológica *in vivo* para dichas tiosemicarbazonas y sus complejos metálicos.

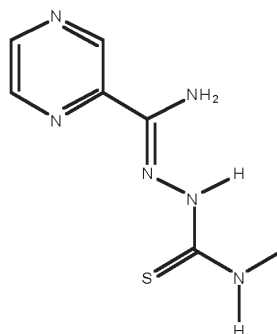
Consecuentemente, en el presente trabajo, se pretende:

- 1) La síntesis y caracterización estructural y espectroscópica, tanto en fase sólida como en disolución, de las siguientes tiosemicarbazonas:

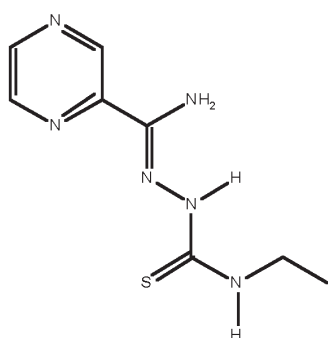
• 2-pirazinaformamida tiosemicarbazona	HPzAm4DH
• 2-pirazinaformamida 4N -metiltiosemicarbazona	HPzAm4M
• 2-pirazinaformamida 4N -etiltiosemicarbazona	HPzAm4E
• 2-pirazinaformamida 4N -dimetiltiosemicarbazona	HPzAm4DM
• 2-pirazinaformamida 4N -piperidintiosemicarbazona	HPzAm4Pip
• 2-pirazinaformamida 4N -hexametilenimintiosemicarbazona	HPzAm4Hexim



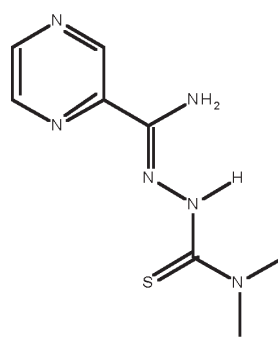
HPzAm4DH



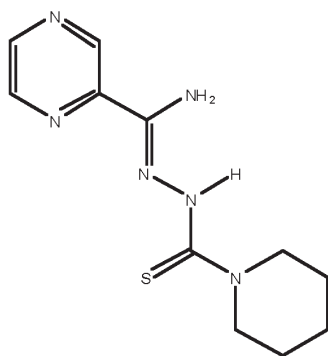
HPzAm4M



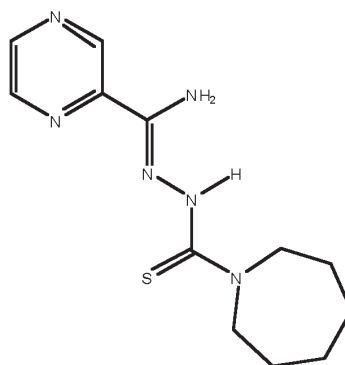
HPzAm4E



HPzAm4DM



HPzAm4Pip



HPzAm4Hexim

- 2) La síntesis, caracterización estructural y espectroscópica y estudio de las propiedades de los complejos metálicos resultantes de la reacción entre dichas tiosemicarbazonas e iones de metales divalentes de los grupos 10 y 12.
- 3) Estudio de la capacidad de ciclación, condensación y desulfuración de las tiosemicarbazonas.

El planteamiento experimental para abordar los anteriores objetivos implica, en los respectivos compuestos, la utilización secuencial de las siguientes técnicas:

1. SÍNTESIS

2. CARACTERIZACIÓN

- a) Análisis químico.
- b) Espectrometría de masas.
- c) Propiedades físicas: punto de fusión, solubilidad y conductividad.
- d) Análisis estructural por difracción de rayos X.

3. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO

4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS

- a) Espectroscopia IR.
- b) Espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C , COSY, HMQC y HMBC.

5. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS

- a) Espectroscopia UV-Vis en fase sólida.
- b) Luminiscencia.

6. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS

7. REACTIVIDAD

- a) Ciclación y condensación.
- b) Desulfuración.

III

Experimental

1. Reactivos y disolventes

Reactivos de síntesis

• Ácido cloroacético	<i>ALDRICH</i>
• Hidróxido sódico	<i>PANREAC</i>
• Hidrazina hidratada	<i>ALDRICH</i>
• Disulfuro de carbono	<i>ALDRICH</i>
• Ácido clorhídrico	<i>PANREAC</i>
• Sodio	<i>PANREAC</i>
• Magnesio	<i>PANREAC</i>
• Iodo	<i>PANREAC</i>
• 2-cianopirazina	<i>ALDRICH</i>
• Dimetil amina	<i>ALDRICH</i>
• Piperidina	<i>ALDRICH</i>
• Hexametenimina	<i>ALDRICH</i>
• Tiosemicarbazida	<i>ALDRICH</i>
• 4-metil-3-tiosemicarbazida	<i>ALDRICH</i>
• 4-etil-3-tiosemicarbazida	<i>ALDRICH</i>

Aceptores

• Acetato de níquel(II): $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>FLUKA</i>
• Cloruro de níquel(II): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>SHERING-KALBAUM</i>
• Bromuro de níquel(II): $\text{NiBr}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	<i>MERCK</i>
• Ioduro de níquel(II): NiI_2	<i>ALDRICH</i>
• Perclorato de níquel(II): $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>FLUKA</i>
• Nitrato de níquel(II): $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>MERCK</i>
• Tetracloropaladato(II) de potasio: $\text{K}_2\text{PdCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>ALDRICH</i>
• Tetracloropaladato(II) de sodio: Na_2PdCl_4	<i>ALDRICH</i>
• Tetracloroplatinato(II) de potasio: $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	<i>ABCR</i>
• Acetato de zinc(II): $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>ABCR</i>
• Cloruro de zinc(II): ZnCl_2	<i>ABCR</i>
• Bromuro de zinc(II): ZnBr_2	<i>FLUKA</i>
• Ioduro de zinc(II): ZnI_2	<i>ABCR</i>
• Acetato de cadmio(II): $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>ABCR</i>

• Cloruro de cadmio(II): CdCl_2	<i>ALDRICH</i>
• Cloruro de cadmio(II): $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	<i>ABCR</i>
• Bromuro de cadmio(II): $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	<i>ALDRICH</i>
• Ioduro de cadmio(II): CdI_2	<i>ALDRICH</i>
• Cloruro de mercurio(II): HgCl_2	<i>ALDRICH</i>
• Bromuro de mercurio(II): HgBr_2	<i>UCB</i>
• Ioduro de mercurio(II): HgI_2	<i>UCB</i>

Dadores

- 2-pirazinaformamida tiosemicarbazona
- 2-pirazinaformamida ^4N -metiltiosemicarbazona
- 2-pirazinaformamida ^4N -etiltiosemicarbazona
- 2-pirazinaformamida ^4N -dimetiltiosemicarbazona
- 2-pirazinaformamida ^4N -piperidintiosemicarbazona
- 2-pirazinaformamida ^4N -hexametenimintiosemicarbazona

Disolventes

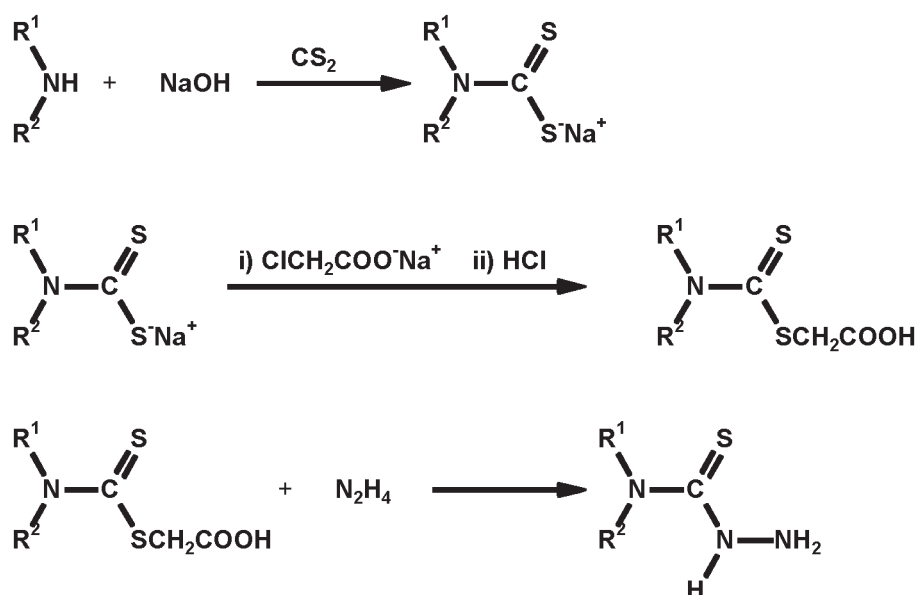
• Acetona	<i>PANREAC</i>
• Acetonitrilo	<i>MERCK</i>
• Acetonitrilo- d_3	<i>SDS</i>
• Agua- d_2	<i>SDS</i>
• Cloroformo	<i>MERCK</i>
• Dimetilformamida	<i>PANREAC</i>
• Dimetilsulfóxido	<i>PANREAC</i>
• Dimetilsulfóxido- d_6	<i>SDS</i>
• Etanol	<i>PANREAC</i>
• Éter de petróleo	<i>MERCK</i>
• Éter Etílico	<i>PANREAC</i>
• n-Hexano	<i>MERCK</i>
• Metanol	<i>PANREAC</i>
• Tetracloruro de carbono	<i>NORMASOLV</i>
• Tolueno	<i>PANREAC</i>

2. Síntesis de precursores y ligandos

2.1. Síntesis de las tiosemicarbazidas disustituidas

Se procedió a la síntesis de las siguientes tiosemicarbazidas disustituidas según el método descrito por Scovill⁽¹⁾ (Esquema 1), donde las aminas secundarias empleadas son dimetil amina, piperidina y hexametilenimina, obteniéndose las siguientes tiosemicarbazidas:

- 4-dimetil-3-tiosemicarbazida
- 4-piperidin-3-tiosemicarbazida
- 4-hexametilenimin-3-tiosemicarbazida

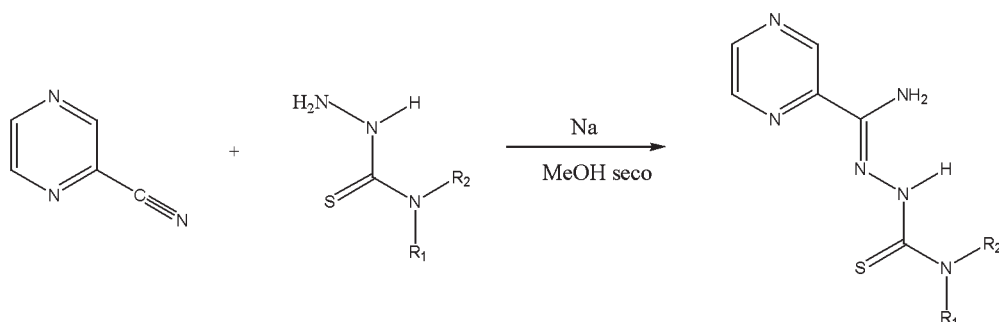


Esquema 1: Síntesis de las tiosemicarbazidas disustituidas

2.2. Síntesis de los ligandos

En la bibliografía consultada se ha descrito la síntesis de un buen número de tiosemicarbazonas mediante por condensación de cetonas o aldehídos alifáticos, aromáticos o heterocíclicos⁽²⁾, método empleado por Klayman y col. para la síntesis de diversas tiosemicarbazonas⁽³⁻⁷⁾, empleando varias estrategias para introducir distintas modificaciones en estos ligandos como el cambio de un átomo de azufre tiocarbonilo por oxígeno o selenio o la distinta sustitución sobre el nitrógeno tioamida⁽⁸⁾.

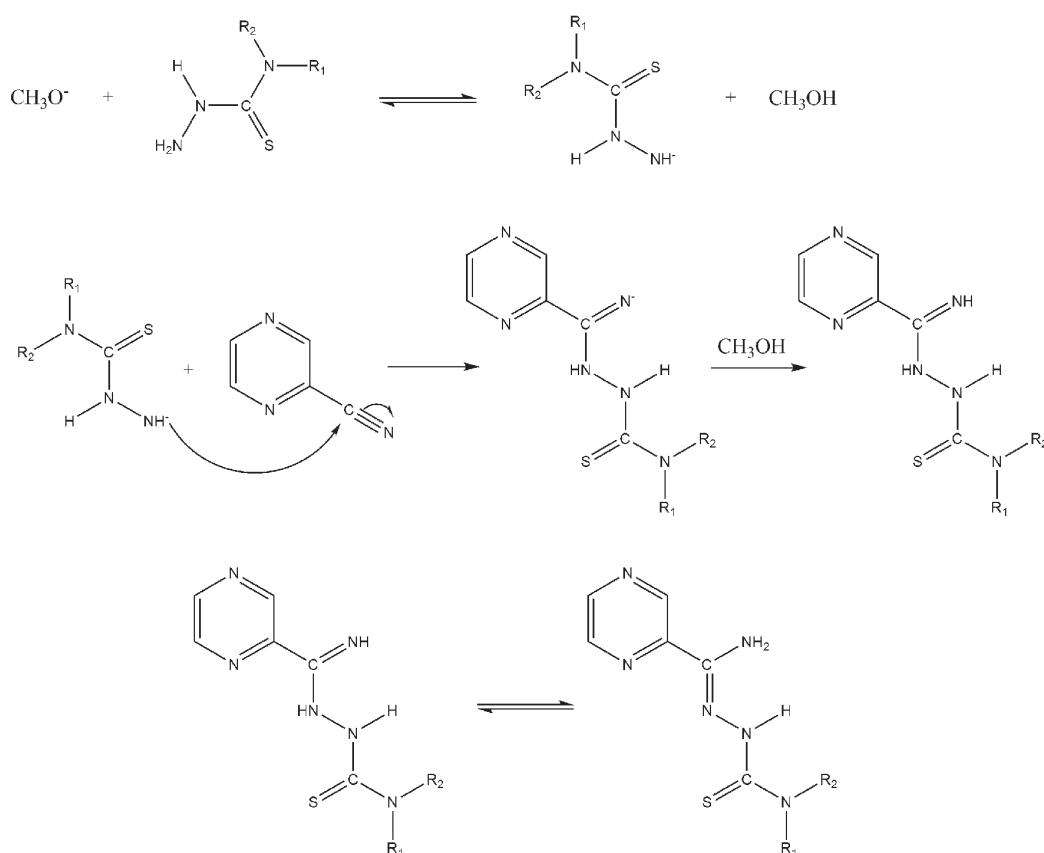
Sin embargo la 2-pirazinaformamida tiosemicarbazona y sus derivados ⁴N-sustituídos se sintetizaron según el método descrito por van Koningsbruggen⁽⁹⁾ mediante la siguiente reacción:



El mecanismo propuesto para esta reacción es el que se recoge en el Esquema 2.

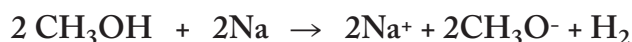
En un matraz de fondo redondo de dos bocas, provisto de refrigerante y un tubo de cloruro cálcico, se llevó a cabo la reducción de la 2-cianopirazina al ser añadida lentamente y en continua agitación a una disolución de sodio en un volumen de 50 mL de metanol, previamente secado siguiendo el método de Lund y Bjernum⁽¹⁰⁾.

A continuación se llevó a cabo la lenta adición en pequeñas porciones de la cantidad de tiosemicarbazida correspondiente estequiométricamente, añadiéndole a esta disolución un volumen similar de metanol.



Esquema 2: Síntesis de las tiosemicarbazonas

En las síntesis de los ligandos HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E, la disolución resultante se mantuvo a reflujo durante unas cuatro horas^(9,11), observándose la aparición de un precipitado amarillento. Transcurridas 24 horas de agitación, se realiza la filtración del sólido obtenido, y por lenta evaporación de las aguas madres o por posteriores recristalizaciones en etanol o metanol, se obtienen cristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X.



En el caso de las tiosemicarbazonas disustituídas, la mezcla reaccionante sólo se mantuvo a reflujo durante 30 minutos. A continuación, se produce la precipitación de los ligandos en forma cristalina en el seno de las aguas madres, filtrándose inmediatamente el sólido obtenido. También se han obtenido monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X por recristalización de las tiosemicarbazonas disustituídas en etanol, metanol y acetonitrilo.

Los sustituyentes R1 y R2 empleados para la síntesis de los ligandos son los que se presentan a continuación en la Tabla 1.

TABLA 1: Sustituyentes R₁ Y R₂ utilizados en los distintos ligandos

	HPzAm4DH	HPzAm4M	HPzAm4E	HPzAm4DM	HPzAm4Pip	HPzAm4Hexim
R ₂	H	H	H	CH ₃	CH ₃ C ₅ H ₁₀ N	C ₆ H ₁₂ N
R ₂	H	CH ₃	CH ₂ CH ₃	CH ₃		

En la Tabla 2 podemos ver las cantidades de reactivos utilizados para la síntesis de los ligandos:

TABLA 2: Cantidades de reactivos utilizadas en la síntesis de los ligandos

	2-cianopirazina		Tiosemicarbazida		Sodio		Rendimiento	
	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	(%)
HPzAm4DH	5.000	47.1	4.336	47.1	0.175	7.61	6.428	69.5
HPzAm4M	8.813	83.0	9.000	83.0	0.295	12.8	13.490	77.3
HPzAm4E	6.000	56.5	6.945	56.5	0.210	9.13	7.932	62.6
HPzAm4DM	6.987	65.8	7.842	65.8	0.242	10.5	8.224	55.7
HPzAm4Pip	7.176	67.6	10.766	67.6	0.251	10.9	6.505	36.4
HPzAm4Hexim	4.934	46.5	8.053	46.5	0.173	7.53	6.258	48.4

3. Síntesis de los complejos

3.1. Síntesis de complejos de níquel

A una disolución de la tiosemicarbazona en 20 mL de etanol se le añadió lentamente y en continua agitación una disolución de la sal metálica de níquel en 15 mL de etanol. En todos los casos la mezcla resultante se mantuvo en continua agitación durante una semana. El sólido formado se separó por filtración y se secó a vacío.

Los líquidos filtrados se concentraron por evaporación lenta a temperatura ambiente obteniéndose en muchos casos cristales adecuados para un análisis estructural por difracción de rayos X.

Todos los complejos se sintetizaron en estequiometría equimolar excepto aquellos con perclorato y nitrato de níquel que se sintetizaron en relación molar 1:2 entre sal metálica y ligando

3.2. Síntesis de complejos de paladio y platino

A una disolución de la tiosemicarbazona en 30 mL de etanol se le añadió lentamente y en continua agitación una disolución de la sal metálica de paladio o platino en 5 mL de agua. La mezcla reaccionante se mantuvo a reflujo durante una hora y posteriormente se dejó en continua agitación durante una semana. El sólido formado se separó por filtración y se secó a vacío. Todas las síntesis fueron llevadas a cabo en relación molar 1:1 entre ligando y la sal metálica.

3.3. Síntesis de complejos de cinc, cadmio y mercurio

La disolución de la sal metálica en 15 mL de etanol fue adicionada a una disolución etanólica de igual volumen de la tiosemicarbazona correspondiente. La disolución resultante se tuvo en agitación a temperatura ambiente durante siete días. El sólido formado fue filtrado y secado a vacío.

Todos estos complejos fueron preparados en relación molar 1:1, y también es la relación metal:ligando presente en los complejos metálicos, aunque cabe destacar que los compuestos obtenidos mediante reacción de cada ligando con el acetato de cinc o cadmio, se han obtenido como dímeros, así como $[Zn(PzAm4E)I]_2$.

En las Tablas 3 a 8 se indican las cantidades de ligando y de sal metálica utilizadas para cada complejo.

TABLA 3: Cantidades utilizadas para los complejos derivados del HPzAm4DH

	Ligando		Sal metálica		Rendimiento	
	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	(%)
[Ni(PzAm4DH) ₂] \cdot 2H ₂ O	0.300	1.53	0.192	0.764	0.306	82.5
[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂	0.300	1.53	0.282	0.764	0.297	59.8
[Ni(HPzAm4DH) ₂](NO ₃) ₂ \cdot 2H ₂ O	0.300	1.53	0.225	0.764	0.406	86.9
[Ni(HPzAm4DH)Cl ₂] \cdot 0.25H ₂ O	0.250	1.27	0.306	1.27	0.404	96.0
[Ni(HPzAm4DH)Br ₂] \cdot 0.25H ₂ O	0.250	1.27	0.351	1.27	0.422	79.0
[Pd(PzAm4DH)Cl]	0.120	0.613	0.200	0.613	0.201	97.3
[Pt(PzAm4DH)Cl] \cdot 1.5H ₂ O	0.0945	0.482	0.200	0.482	0.174	79.8
[Zn(PzAm4DH)(OAc) ₂] \cdot 2H ₂ O	0.250	1.27	0.285	1.27	0.388	90.2
[Zn(HPzAm4DH)Cl ₂]	0.250	1.27	0.177	1.27	0.403	95.1
[Zn(HPzAm4DH)Br ₂]	0.250	1.27	0.293	1.27	0.494	92.0
[Zn(HPzAm4DH)I ₂]	0.250	1.27	0.415	1.27	0.519	79.0
[Cd(PzAm4DH)(OAc) ₂]	0.250	1.27	0.346	1.27	0.451	96.5
[Cd(HPzAm4DH)Cl ₂]	0.250	1.27	0.236	1.27	0.416	86.0
[Cd(HPzAm4DH)Br ₂]	0.250	1.27	0.448	1.27	0.453	75.9
[Cd(HPzAm4DH)I ₂]	0.250	1.27	0.471	1.27	0.659	92.0
[Hg(HPzAm4DH)Cl ₂]	0.250	1.27	0.348	1.27	0.545	91.5
[Hg(HPzAm4DH)Br ₂]	0.250	1.27	0.469	1.27	0.656	92.5
[Hg(HPzAm4DH)I ₂]	0.250	1.27	0.591	1.27	0.480	57.9

TABLA 4: Cantidades utilizadas para los complejos derivados del HPzAm4M

	Ligando		Sal metálica		Rendimiento	
	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	(%)
[Ni(PzAm4M)(OAc)] \cdot H ₂ O	0.250	1.19	0.299	1.19	0.357	87.0
[Ni(HPzAm4M) ₂](ClO ₄) ₂ \cdot H ₂ O	0.300	1.43	0.264	0.71	0.302	60.8
[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ \cdot EtOH	0.300	1.43	0.212	0.71	0.385	83.1
[Ni(HPzAm4M)Cl ₂]	0.250	1.19	0.288	1.19	0.376	93.1
[Ni(HPzAm4M)Br ₂]	0.250	1.19	0.327	1.19	0.423	83.0
[Pd(PzAm4M)Cl]	0.129	0.613	0.200	0.613	0.194	90.2
[Zn(PzAm4M)(OAc) ₂]	0.250	1.19	0.266	1.19	0.364	91.7
[Zn(HPzAm4M)Cl ₂]	0.250	1.19	0.165	1.19	0.389	94.4
[Zn(HPzAm4M)Br ₂]	0.250	1.19	0.273	1.19	0.493	95.2
[Zn(HPzAm4M)I ₂]	0.250	1.19	0.387	1.19	0.488	77.5
[Cd(PzAm4M)(OAc) ₂] \cdot 3H ₂ O	0.250	1.19	0.323	1.19	0.472	97.4
[Cd(HPzAm4M)Cl ₂]	0.250	1.19	0.220	1.19	0.383	81.8
[Cd(HPzAm4M)Br ₂]	0.250	1.19	0.418	1.19	0.548	95.5
[Cd(HPzAm4M)I ₂]	0.250	1.19	0.440	1.19	0.431	62.9
[Hg(HPzAm4M)Cl ₂]	0.250	1.19	0.324	1.19	0.554	96.7

TABLA 5: Cantidades utilizadas para los complejos derivados del HPzAm4E

	Ligando		Sal metálica		Rendimiento	
	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	(%)
[Ni(PzAm4E)(OAc)]	0.250	1.11	0.280	1.11	0.208	54.7
[Ni(PzAm4E) ₂]	0.300	1.34	0.168	0.669	0.235	69.5
[Ni(HPzAm4E) ₂](ClO ₄) ₂ ·1.5H ₂ O	0.300	1.34	0.250	0.669	0.219	44.7
[Ni(HPzAm4E) ₂](NO ₃) ₂ ·1/2H ₂ O	0.300	1.34	0.198	0.669	0.361	84.3
[Ni(HPzAm4E)Cl ₂]·1/2H ₂ O	0.250	1.11	0.270	1.11	0.352	87.2
[Ni(HPzAm4E)Br ₂]·1/2H ₂ O	0.250	1.11	0.310	1.11	0.448	89.2
[Pd(PzAm4E)Cl]·1/2H ₂ O	0.137	0.613	0.200	0.613	0.159	69.4
[Zn(PzAm4E)(OAc)] ₂	0.250	1.11	0.250	1.11	0.358	92.4
[Zn(HPzAm4ME)Cl ₂]	0.250	1.11	0.155	1.11	0.380	94.5
[Zn(HPzAm4E)Br ₂]	0.250	1.11	0.256	1.11	0.458	91.4
[Zn(PzAm4E)I ₂]	0.250	1.11	0.363	1.11	0.029	6.3
[Cd(PzAm4E)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O	0.250	1.11	0.303	1.11	0.409	88.9
[Cd(HPzAm4E)Cl ₂]	0.250	1.11	0.206	1.11	0.414	91.1
[Cd(HPzAm4E)Br ₂]	0.250	1.11	0.392	1.11	0.484	87.5
[Cd(HPzAm4E)I ₂]	0.250	1.11	0.412	1.11	0.458	69.6
[Hg(HPzAm4E)Cl ₂]	0.250	1.11	0.304	1.11	0.515	93.2
[Hg(HPzAm4E)Br ₂]	0.250	1.11	0.410	1.11	0.456	70.0

TABLA 6: Cantidades utilizadas para los complejos derivados del HPzAm4DM

	Ligando		Sal metálica		Rendimiento	
	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	(%)
[Ni(HPzAm4DM) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	0.300	1.34	0.250	0.669	0.446	89.9
[Ni(HPzAm4DM) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	0.300	1.34	0.198	0.669	0.343	79.0
[Ni(HPzAm4DM)Cl ₂]	0.250	1.11	0.270	1.11	0.345	87.5
[Ni(HPzAm4DM)Br]Br	0.250	1.11	0.310	1.11	0.354	71.7
[Pd(PzAm4DM)Cl]	0.151	0.673	0.200	0.673	0.240	97.6
[Zn(PzAm4DM)(OAc)] ₂ ·EtOH	0.250	1.11	0.250	1.11	0.388	93.9
[Zn(HPzAm4DM)Cl ₂]	0.200	0.892	0.124	0.892	0.284	88.3
[Zn(HPzAm4DM)Br ₂]	0.175	0.780	0.179	0.780	0.288	82.1
[Zn(HPzAm4DM)I ₂]	0.250	1.11	0.363	1.11	0.471	77.7
[Cd(PzAm4DM)(OAc)] ₂	0.250	1.11	0.303	1.11	0.405	92.3
[Cd(HPzAm4DM)Cl ₂]	0.200	0.892	0.181	0.892	0.288	79.2
[Cd(HPzAm4DM)Br ₂]	0.250	1.11	0.392	1.11	0.536	96.8
[Cd(HPzAm4DM)I ₂]	0.250	1.11	0.412	1.11	0.475	72.2
[Hg(HPzAm4DM)Cl ₂]	0.250	1.11	0.304	1.11	0.523	94.6
[Hg(HPzAm4DM)Br ₂]	0.250	1.11	0.410	1.11	0.630	96.7
[Hg(HPzAm4DM)I ₂]	0.200	0.892	0.413	0.892	0.516	85.3

TABLA 7: Cantidades utilizadas para los complejos derivados del HPzAm4Pip

	Ligando		Sal metálica		Rendimiento	
	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	(%)
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	0.250	0.946	0.176	0.946	0.288	74.1
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](NO ₃) ₂ ·1.5H ₂ O	0.250	0.946	0.139	0.946	0.275	78.8
[Ni(HPzAm4Pip)Cl]Cl	0.200	0.757	0.180	0.757	0.230	77.2
[Ni(HPzAm4Pip)Br]Br	0.200	0.757	0.206	0.757	0.250	68.4
[Pd(PzAm4Pip)Cl]	0.178	0.673	0.200	0.673	0.232	85.03
[Zn(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	0.250	0.946	0.212	0.946	0.314	85.6
[Zn(HPzAm4Pip)Cl ₂]	0.250	0.946	0.132	0.946	0.331	87.4
[Zn(HPzAm4Pip)Br ₂]	0.200	0.757	0.174	0.757	0.300	81.0
[Cd(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	0.200	0.757	0.206	0.757	0.239	72.7
[Cd(HPzAm4Pip)Cl ₂]	0.200	0.757	0.154	0.757	0.310	91.5
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂]	0.200	0.757	0.266	0.757	0.343	84.5
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂]	0.200	0.757	0.280	0.757	0.382	80.1
[Hg(HPzAm4Pip)Cl ₂]	0.200	0.757	0.206	0.757	0.338	83.4
[Hg(HPzAm4Pip)Br ₂]	0.200	0.757	0.278	0.757	0.376	79.6
[Hg(HPzAm4Pip)I ₂]	0.200	0.757	0.351	0.757	0.389	71.5

TABLA 8: Cantidades utilizadas para los complejos derivados del HPzAm4Hexim

	Ligando		Sal metálica		Rendimiento	
	(g)	(mmol)	(g)	(mmol)	(g)	(%)
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	0.300	1.08	0.197	1.08	0.330	73.6
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	0.300	1.08	0.158	1.08	0.331	79.2
[Ni(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	0.250	0.898	0.247	0.898	0.310	84.6
[Pd(PzAm4Hexim)Cl]	0.163	0.586	0.172	0.586	0.211	86.0
[Zn(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂	0.250	0.898	0.201	0.898	0.208	57.6
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	0.250	0.898	0.125	0.898	0.271	58.6
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]	0.250	0.898	0.206	0.898	0.308	54.9
[Zn(HPzAm4Hexim)I ₂]	0.250	0.898	0.292	0.898	0.208	31.2
[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂ ·H ₂ O	0.250	0.898	0.244	0.898	0.298	72.5
[Cd(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	0.250	0.898	0.183	0.898	0.377	90.9
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂]	0.250	0.898	0.316	0.898	0.471	95.3
[Cd(HPzAm4Hexim)I ₂]	0.250	0.898	0.332	0.898	0.485	83.8
[Hg(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	0.250	0.898	0.245	0.898	0.444	89.9
[Hg(HPzAm4Hexim)Br ₂]	0.200	0.718	0.264	0.718	0.347	75.6

Todos los compuestos mencionados con anterioridad fueron obtenidos como sólidos pulverulentos, pero también se ha conseguido obtener la estructura cristalina molecular de 61 monocristales, 8 de ellos de los ligandos libres y los demás correspondientes a complejos metálicos con los metales de los grupos 10 y 12, y a productos derivados de procesos de ciclación, condensación o desulfuración.

Los datos cristalinos y de refinamiento de todos estos compuestos cristalinos cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos X se recogen en las Tablas 9 a 36.

TABLA 9: Datos cristalinos y de refinamiento para HPzAm4DH y sus complejos

Compuesto	HPzAm4DH·H ₂ O	HPzAm4DH·½MeOH	[Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH
Fórmula empírica	C ₆ H ₁₀ N ₆ OS	C _{6.50} H ₁₀ N ₆ O _{0.50} S	C ₉ H ₁₃ N ₇ NiOS ₂
Masa de fórmula empírica	214.26	212.26	358.09
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad			
a (Å)	5.608(2)	7.2206(17)	10.637(5)
b (Å)	11.026(2)	11.329(3)	13.420(6)
c (Å)	15.655(4)	12.489(3)	10.583(5)
α (°)	90	78.384(4)	90
β (°)	94.16(3)	82.036(4)	100.126(7)
γ (°)	90	81.222(4)	90
Volumen (Å ³)	965.4(5)	982.8(4)	1487.2(12)
Z	4	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.474	1.435	1.599
μ (mm ⁻¹)	0.314	0.304	1.591
F(000)	448	444	736
Tamaño del cristal (mm)	0.28 x 0.16 x 0.16	0.33 x 0.13 x 0.12	0.45 x 0.36 x 0.32
Intervalo de medidas de θ (°)	2.26 - 25.86	1.68 - 26.45	1.94 - 26.49
Límite de los índices (h,k,l)	-6/6, -13/0, -19/0	-9/7, -14/14, -15/15	-13/13, 0/16, 0/13
Reflexiones observadas / únicas	1938 / 1869	9571 / 3989	9048 / 3048
Total de la medida hasta θ (%)	100.0	98.8	98.8
Corrección de absorción	ψ-scan	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.9515 / 0.9173	0.9644 / 0.9063	0.6300 / 0.5346
Datos / parámetros	1869 / 127	3989 / 333	3048 / 190
Calidad de análisis sobre F ²	0.935	0.816	1.088
Índices R final [I > 2σ(I)]	R ₁ =0.0601, wR ₂ =0.1281	R ₁ =0.0439, wR ₂ =0.0768	R ₁ =0.0658, wR ₂ =0.1665
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.2912, wR ₂ =0.1755	R ₁ =0.1361, wR ₂ =0.0988	R ₁ =0.0958, wR ₂ =0.1892
σ(I) pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.308 / -0.345	0.264 / -0.306	1.160 / -1.627

TABLA 10: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4DH

Compuesto	[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂	[Ni(HPzAm4DH) ₂]Cl ₂
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₁₂ NiO ₈ S ₂	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₁₂ NiS ₂
Masa de formula empírica	650.10	522.10
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	1.54184
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	20.496(5)	12.987(2)
b (Å)	8.911(2)	10.714(8)
c (Å)	13.384(3)	14.280(3)
α (°)	90	90
β (°)	96.213(5)	98.537(18)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	2430.2(10)	1965.0(16)
Z	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.777	1.765
μ (mm ⁻¹)	1.256	6.177
F(000)	1320	1064
Tamaño del cristal (mm)	0.23 x 0.16 x 0.08	0.48 x 0.28 x 0.04
Intervalo de medidas de θ (°)	1.00 - 26.36	3.44 - 73.01
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-25/25, 0/11, 0/16	-16/0, 0/13, -17/17
Reflexiones observadas / únicas	4927 / 4927	4091 / 3916
Total de la medida hasta θ (%)	93.2	99.8
Corrección de absorción	SADABS	ψ -scan
Transmisión máxima / mínima	0.9062 / 0.7610	0.7902 / 0.1555
Datos / parámetros	4927 / 334	3916 / 262
Calidad de análisis sobre F^2	0.992	1.003
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0645$, $wR_2=0.1614$	$R_1=0.0578$, $wR_2=0.1478$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.1488$, $wR_2=0.2020$	$R_1=0.1179$, $wR_2=0.1726$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	1.175 / -0.791	0.570 / -0.583

TABLA 11: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4DH

Compuesto	[Ni(HPzAm4DH) ₂](SO ₄) ₂ · 2H ₂ O · DMSO	[Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H ₂ O)](OAc) · H ₂ O
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₂₆ N ₁₂ NiO ₇ S ₄	C ₁₀ H ₁₈ N ₆ O ₆ SZn
Masa de formula empírica	661.42	415.73
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	13.0752(17)	12.0599(15)
b (Å)	15.908(2)	10.8229(14)
c (Å)	13.6952(18)	13.6282(18)
α (°)	90	90
β (°)	108.719(2)	110.502(2)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	2697.9(6)	1666.1(4)
Z	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.628	1.657
μ (mm ⁻¹)	1.088	1.640
F(000)	1368	856
Tamaño del cristal (mm)	0.59 x 0.24 x 0.08	0.36 x 0.23 x 0.03
Intervalo de medidas de θ (°)	2.03 - 28.30	1.80 - 26.39
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-16/16, -20/21, -17/17	-15/14, 0/13, 0/17
Reflexiones observadas / únicas	25015 / 6483	3404 / 3404
Total de la medida hasta θ (%)	96.8	94.7
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.9180 / 0.5662	0.9524 / 0.5898
Datos / parámetros	6483 / 343	3404 / 217
Calidad de análisis sobre F^2	1.045	1.010
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0325$, $wR_2=0.0798$	$R_1=0.0440$, $wR_2=0.1039$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0495$, $wR_2=0.0903$	$R_1=0.0824$, $wR_2=0.1200$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.436 / -0.536	0.487 / -0.846

TABLA 12: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4DH

Compuesto	[Cd(HPzAm4DH)Br ₂]·DMSO	[Cd(HPzAm4DH)I ₂]·DMSO
Fórmula empírica	C ₈ H ₁₄ Br ₂ CdN ₆ OS ₂	C ₈ H ₁₄ CdI ₂ N ₆ OS ₂
Masa de formula empírica	546.59	640.57
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n (No. 14)	P2 ₁ /n (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	7.7119(15)	7.6808(15)
b (Å)	23.267(4)	23.956(5)
c (Å)	9.830(2)	10.456(2)
α (°)	90	90
β (°)	105.541(3)	108.988(3)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	1699.4(6)	1819.3(6)
Z	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	2.136	2.339
μ (mm ⁻¹)	6.236	4.827
F(000)	1048	1192
Tamaño del cristal (mm)	0.23 x 0.23 x 0.03	0.38 x 0.35 x 0.07
Intervalo de medidas de θ (°)	1.75 - 26.36	1.70 - 26.40
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-9/9, 0/29, 0/12	-9/9, 0/29, 0/13
Reflexiones observadas / únicas	3476 / 3476	3713 / 3713
Total de la medida hasta θ (%)	97.3	96.8
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.8350 / 0.3280	0.7287 / 0.2613
Datos / parámetros	3476 / 191	3713 / 218
Calidad de análisis sobre F^2	0.929	1.050
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0390, wR ₂ =0.0892	R ₁ =0.0289, wR ₂ =0.0699
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.0678, wR ₂ =0.0982	R ₁ =0.0403, wR ₂ =0.0741
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	1.259 / -0.659	0.985 / -0.851

TABLA 13: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4DH

Compuesto	[Hg(PzAm4DH)Cl] ₂
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ Hg ₂ N ₁₂ S ₂
Masa de formula empírica	62.55
Temperatura (K)	293(2)
λ (Å) 0.71073	
Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (No. 2)
Dimensiones de celdilla unidad	
a (Å)	7.0983(3) Å
b (Å)	8.1690(4)
c (Å)	10.6498(4)
α (°)	69.243(3)
β (°)	73.329(3)
γ (°)	69.597(3)
Volumen (Å ³)	531.75(4)
Z	1
Densidad calculada (mg m ⁻³)	2.694
μ (mm ⁻¹)	14.895
F(000)	396
Tamaño del cristal (mm)	0.49 x 0.16 x 0.07
Intervalo de medidas de θ (°)	2.08 - 26.41
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-8/8, -9/10, 0/13
Reflexiones observadas / únicas	2170 / 2170
Total de la medida hasta θ (%)	99.6
Corrección de absorción	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.4220 / 0.0514
Datos / parámetros	2170 / 136
Calidad de análisis sobre F^2	1.169
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0186$, $wR_2=0.0491$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0213$, $wR_2=0.0499$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e \cdot Å ⁻³)	0.594 / -1.331

TABLA 14: Datos cristalinos y de refinamiento para HPzAm4M y sus complejos

Compuesto	HPzAm4M	HPzAm4M·2H ₂ O	HPzM124tazt
Fórmula empírica	C ₇ H ₁₀ N ₆ S	C ₇ H ₁₄ N ₆ O ₂ S	C ₇ H ₇ N ₅ S
Masa de fórmula empírica	210.27	246.30	193.24
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /n (No. 14)	P2 ₁ /n (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad			
a (Å)	11.133(2)	5.4406(4)	5.6677(12)
b (Å)	5.0577(11)	19.3168(11)	14.228(3)
c (Å)	17.931(4)	10.8002(7)	10.921(2)
α (°)	90	90	90
β (°)	99.572(4)	94.288(6)	100.939(4)
γ (°)	90	90	90
Volumen (Å ³)	995.6(4)	1131.87(13)	864.7(3)
Z	4	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.403	1.445	1.484
μ (mm ⁻¹)	0.296	2.564	0.331
F(000)	440	520	400
Tamaño del cristal (mm)	0.37 x 0.30 x 0.16	0.72 x 0.08 x 0.08	0.55 x 0.25 x 0.21
Intervalo de medidas de θ (°)	1.86 - 26.39	4.58 - 72.95	2.38 - 27.47
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-13/13, 0/6, 0/22	-6/6, -23/0, 0/13	-7/7, 0/18, 0/14
Reflexiones observadas / únicas	2031 / 2031	2378 / 2265	1977 / 1977
Total de la medida hasta θ (%)	99.3	99.9	99.6
Corrección de absorción	SADABS	ψ -scan	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.9542 / 0.8984	0.8212 / 0.2597	0.9338 / 0.8390
Datos / parámetros	2031 / 128	2265 / 146	1977 / 118
Calidad de análisis sobre F^2	1.044	1.057	1.062
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0365, wR ₂ =0.0950	R ₁ =0.0438, wR ₂ =0.1234	R ₁ =0.0410, wR ₂ =0.1099
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.0524, wR ₂ =0.1055	R ₁ =0.0583, wR ₂ =0.1328	R ₁ =0.0546, wR ₂ =0.1185
σ (I) pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.225 / -0.160	0.278 / -0.343	0.226 / -0.315

TABLA 15: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4M

Compuesto	[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ ·2DMF	[Ni(HPzAm4M) ₂]Br ₂ ·2H ₂ O
Fórmula empírica	C ₂₀ H ₃₄ N ₁₆ NiO ₈ S ₂	C ₁₄ H ₂₄ Br ₂ N ₁₂ NiO ₂ S ₂
Masa de formula empírica	749.46	675.10
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	8.8109(16)	18.976(3)
b (Å)	12.054(3)	15.576(3)
c (Å)	16.609(5)	8.6711(15)
α (°)	72.46(3)	90
β (°)	82.07(2)	102.266(3)
γ (°)	84.774(19)	90
Volumen (Å ³)	1663.6(7)	2504.4(8)
Z	2	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.496	1.790
μ (mm ⁻¹)	2.611	4.170
F(000)	780	1352
Tamaño del cristal (mm)	0.56 x 0.50 x 0.38	0.36 x 0.18 x 0.07
Intervalo de medidas de θ (°)	2.81 - 74.99	1.10 - 26.41
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-11/10, -15/14, -20/0	-23/23, 0/19, 0/10
Reflexiones observadas / únicas	7025 / 6778	5117 / 5117
Total de la medida hasta θ (%)	99.1	99.5
Corrección de absorción	ψ -scan S	ADABS
Transmisión máxima / mínima	0.4369 / 0.3226	0.7590 / 0.3152
Datos / parámetros	6778 / 399	5117 / 320
Calidad de análisis sobre F^2	1.029	1.038
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0609$, $wR_2=0.1765$	$R_1=0.0534$, $wR_2=0.1248$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0630$, $wR_2=0.1783$	$R_1=0.1212$, $wR_2=0.1543$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	1.209 / -0.852	0.517 / -0.822

TABLA 16: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4M

Compuesto	[Ni(HPzAm4M) ₂](SO ₄)·½MeOH	[Ni(HPzAm4M) ₂](SO ₄)·2DMF
Fórmula empírica	C _{14.50} H ₂₂ N ₁₂ NiO _{4.50} S ₃	C ₂₀ H ₃₄ N ₁₄ NiO ₆ S ₃
Masa de formula empírica	591.33	721.50
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	1.54184	1.54184
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c (No. 15)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	23.541(13)	12.990(3)
b (Å)	16.167(9)	12.730(6)
c (Å)	15.649(9)	19.489(2)
α (°)	90	90
β (°)	127.955(8)	96.448(10)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	4696(5)	3202.4(17)
Z	8	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.673	1.496
μ (mm ⁻¹)	1.146	3.215
F(000)	2440	1504
Tamaño del cristal (mm)	0.74 x 0.21 x 0.18	0.28 x 0.20 x 0.12
Intervalo de medidas de θ (°)	1.67 - 26.77	3.42 - 74.95
Límite de los índices (h,k,l)	-29/23, 0/20, 0/19	-16/16, 0/15, -24/0
Reflexiones observadas / únicas	20234 / 4937	6777 / 6576
Total de la medida hasta θ (%)	98.4	99.8
Corrección de absorción	SADABS	ψ-scan
Transmisión máxima / mínima	0.8203 / 0.4843	0.6990 / 0.4664
Datos / parámetros	4937 / 321	6576 / 398
Calidad de análisis sobre F ²	1.038	1.037
Índices R final [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0810, wR ₂ =0.2136	R ₁ =0.0611, wR ₂ =0.1740
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.1227, wR ₂ =0.2628	R ₁ =0.1086, wR ₂ =0.2018
σ(I) pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	1.397 / -1.369	0.494 / -0.635

TABLA 17: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4M

Compuesto	[Pd(PzAm4M)Cl]	[Zn(PzAm4M)I] ₂	[Cd(HPzAm4M)Br ₂]·DMSO
Fórmula empírica	C ₇ H ₉ ClN ₆ PdS	C ₁₄ H ₁₈ I ₂ N ₁₂ S ₂ Zn ₂	C ₉ H ₁₆ Br ₂ CdN ₆ OS ₂
Masa de fórmula empírica	351.11	803.06	560.62
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclinico	Monoclinico	Monoclinico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (No. 2)	C2/c (No. 15)	Cc (No. 9)
Dimensiones de celdilla unidad			
a (Å)	7.500(2)	19.874(5)	12.340(2)
b (Å)	8.611(2)	9.041(2)	12.949(2)
c (Å)	9.919(3)	14.004(3)	11.1954(19)
α (°)	113.641(4)	90	90
β (°)	104.889(4)	91.820(5)	93.568(3)
γ (°)	95.201(4)	90	90
Volumen (Å ³)	553.4(3)	2515.0(10)	1785.4(5)
Z	2	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	2.107	2.121	2.086
μ (mm ⁻¹)	2.087	4.557	5.939
F(000)	344	1536	1080
Tamaño del cristal (mm)	0.26 x 0.16 x 0.05	0.38 x 0.07 x 0.07	0.35 x 0.13 x 0.11
Intervalo de medidas de θ (°)	2.37 - 26.77	2.48 - 26.38	2.28 - 26.38
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-9/8, -10/9, 0/12	-22/24, -10/11, -17/16	-15/15, 0/16, -11/13
Reflexiones observadas / únicas	6473 / 2338	10095 / 1818	2620 / 2620
Total de la medida hasta θ (%)	99.1	70.7	99.6
Corrección de absorción	SADABS	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.9028 / 0.6130	0.7409 / 0.2763	0.5611 / 0.2303
Datos / parámetros	2338 / 145	1818 / 145	2620 / 191
Calidad de análisis sobre F^2	1.096	1.115	0.994
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0242, wR ₂ =0.0590	R ₁ =0.0563, wR ₂ =0.1616	R ₁ =0.0219, wR ₂ =0.0499
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.0297, wR ₂ =0.0611	R ₁ =0.0830, wR ₂ =0.1806	R ₁ =0.0249, wR ₂ =0.0508
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.472 / -0.575	1.113 / -1.435	0.841 / -0.603

TABLA 18: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4M

Compuesto	[Cd(PzM124tazt) ₂] _n	[Hg(PzM124tazt) ₂] _n
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₂ CdN ₁₀ S ₂	C ₁₄ H ₁₂ HgN ₁₀ S ₂
Masa de formula empírica	496.86	585.05
Temperatura (K)	293(2)	100(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pccn (No. 56)	Pna2 ₁ (No. 33)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	10.456(2)	7.1597(2)
b (Å)	20.648(4)	6.3074(2)
c (Å)	8.6413(18)	38.1938(10)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	1865.6(6)	1724.80(9)
Z	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.769	2.253
μ (mm ⁻¹)	1.417	9.190
F(000)	984	1112
Tamaño del cristal (mm)	0.25 x 0.20 x 0.15	0.40 x 0.04 x 0.03
Intervalo de medidas de θ (°)	1.97 - 27.25	2.13 - 30.86
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	0/13, 0/26, 0/11	0/10, 0/9, -49/43
Reflexiones observadas / únicas	15276 / 2091	28560 / 4359
Total de la medida hasta θ (%)	99.9 9	0.3
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.8156 / 0.7184	0.7700 / 0.1202
Datos / parámetros	2091 / 123	4359 / 245
Calidad de análisis sobre F^2	1.057	1.195
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0286$, $wR_2=0.0675$	$R_1=0.0278$, $wR_2=0.0549$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0447$, $wR_2=0.0722$	$R_1=0.0306$, $wR_2=0.0555$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.348 / -0.300	3.046 / -3.936

TABLA 19: Datos cristalinos y de refinamiento para HPzAm4E y sus complejos

Compuesto	HPzAm4E	[Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]Cl·H ₂ O
Fórmula empírica	C ₈ H ₁₂ N ₆ S	C ₁₆ H ₂₅ ClN ₁₂ NiOS ₂
Masa de formula empírica	224.30	559.76
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	1.54184	1.54184
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pca2 ₁ (No. 29)	Fdd2 (No. 43)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	20.6103(12)	62.6451(15)
b (Å)	5.8131(3)	10.854(2)
c (Å)	9.1055(8)	14.124(4)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	1090.93(13)	9604(3)
Z	4	16
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.366	1.549
μ (mm ⁻¹)	2.469	1.129
F(000)	472	4640
Tamaño del cristal (mm)	0.56 x 0.40 x 0.04	0.24 x 0.16 x 0.04
Intervalo de medidas de θ (°)	4.29 - 72.85	1.30 - 26.38
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-25/0, 0/7, -11/0	0/78, 0/13, -11/17
Reflexiones observadas / únicas	1168 / 1168	3641 / 3641
Total de la medida hasta θ (%)	100.0	99.5
Corrección de absorción	ψ -scan	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.9077 / 0.3385	0.9562 / 0.7733
Datos / parámetros	1168 / 138	3641 / 300
Calidad de análisis sobre F^2	1.076	1.012
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0460$, $wR_2=0.1347$	$R_1=0.0728$, $wR_2=0.1101$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0510$, $wR_2=0.1387$	$R_1=0.2006$, $wR_2=0.1556$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.398 / -0.228	0.993 / -1.139

TABLA 20: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4E

Compuesto	[Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]I	[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄) ₂ (NO ₃) ₂ ·2EtOH
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₃ IN ₁₂ NiS ₂	C ₅₂ H ₈₄ N ₃₈ Ni ₃ O ₁₆ S ₈
Masa de formula empírica	633.19	1930.18
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	Pbcn (No. 60)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	8.6480(14)	32.169(4)
b (Å)	12.789(2)	13.1294(16)
c (Å)	22.082(4)	22.855(3)
α (°)	90	90
β (°)	95.231(3)	90
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	2432.2(7)	9653(2)
Z	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.729	1.328
μ (mm ⁻¹)	2.269	0.824
F(000)	1264	4008
Tamaño del cristal (mm)	0.77 x 0.74 x 0.04	0.41 x 0.18 x 0.16
Intervalo de medidas de θ (°)	1.84 - 26.39	1.27 - 27.45
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-10/10, 0/15, 0/27	0/41, 0/17, 0/29
Reflexiones observadas / únicas	4962 / 4962	80202 / 11028
Total de la medida hasta θ (%)	99.6	100.0
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.9147 / 0.2740	0.8795 / 0.7288
Datos / parámetros	4962 / 289	11028 / 528
Calidad de análisis sobre F^2	1.026	1.082
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0328$, $wR_2=0.0850$	$R_1=0.0340$, $wR_2=0.1339$
Índices R (datos totales) R	$_1=0.0431$, $wR_2=0.0926$	$R_1=0.0343$, $wR_2=0.1344$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.867 / -0.701	0.375 / -0.742

TABLA 21: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4E

Compuesto	[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄)·5H ₂ O	[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄)·3H ₂ O·DMF
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₃₄ N ₁₂ NiO ₉ S ₃	C ₁₉ H ₃₇ N ₁₃ NiO ₈ S ₃
Masa de formula empírica	693.44	730.51
Temperatura (K)	293(2)	100(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	13.202(2)	13.1090(17)
b (Å)	13.003(2)	12.8213(17)
c (Å)	18.540(3)	18.727(2)
α (°)	90	90
β (°)	91.899(4)	92.732(2)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	3180.9(9)	3144.0(7)
Z	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.448	1.543
μ (mm ⁻¹)	0.868	0.881
F(000)	1448	1528
Tamaño del cristal (mm)	0.44 x 0.31 x 0.07	0.22 x 0.15 x 0.06
Intervalo de medidas de θ (°)	1.54 - 27.45	1.56 - 22.98
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-17/17, 0/16, 0/24	-14/14, 0/14, 0/20
Reflexiones observadas / únicas	11739 / 7262	21038 / 4372
Total de la medida hasta θ (%)	100.0	100.0
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.9418 / 0.7014	0.9491 / 0.8298
Datos / parámetros	7262 / 370	4372 / 397
Calidad de análisis sobre F^2	1.098	1.071
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0488$, $wR_2=0.1611$	$R_1=0.0722$, $wR_2=0.2007$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0520$, $wR_2=0.1643$	$R_1=0.1209$, $wR_2=0.2293$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	1.506 / -1.144	1.376 / -0.796

TABLA 22: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4E

Compuesto	[Zn(PzAm4E)Cl] ₂	[Cd(PzAm4E)Br] ₂ ·2DMSO	[Cd(PzAm4E)I] ₂ ·2DMSO
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₂ Cl ₂ N ₁₂ S ₂ Zn ₂	C ₂₀ H ₃₄ Br ₂ Cd ₂ N ₁₂ O ₂ S ₄	C ₂₀ H ₃₄ Cd ₂ I ₂ N ₁₂ O ₂ S ₄
Masa de fórmula empírica	648.22	987.45	1081.43
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	1.54184	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico	Triclinico
Grupo espacial	C2/c (No. 15)	P $\bar{1}$ (No. 2)	P $\bar{1}$ (No. 2)
Dimensiones de celdilla unidad			
a (Å)	20.2994(15)	7.4481(10)	7.5548(16)
b (Å)	10.2037(18)	10.9075(14)	10.955(2)
c (Å)	14.574(4)	12.3137(16)	12.355(3)
α (°)	90	111.504(2)	108.546(4)
β (°)	125.71(4)	99.286(2)	104.765(3)
γ (°)	90	104.861(2)	103.454(4)
Volumen (Å ³)	2451.3(8)	862.6(2)	880.8(3)
Z	4	1	1
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.756	1.901	2.039
μ (mm ⁻¹)	6.287	3.830	3.236
F(000)	1312	484	520
Tamaño del cristal (mm)	0.32 x 0.24 x 0.12	0.34 x 0.11 x 0.08	0.51 x 0.35 x 0.11
Intervalo de medidas de θ (°)	5.10 - 72.88	1.85 - 26.39	1.86 - 26.34
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-20/25, -12/0, -18/0	-9/9, -13/12, 0/15	-9/8, -13/12, 0/15
Reflexiones observadas / únicas	2538 / 2436	3517 / 3517	3526 / 3526
Total de la medida hasta θ (%)	99.9 9	9.2	97.9
Corrección de absorción	ψ -scan	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.5192 / 0.2382	0.7492 / 0.3559	0.7173 / 0.2892
Datos / parámetros	2436 / 155	3517 / 190	3526 / 190
Calidad de análisis sobre F^2	1.062	1.102	1.078
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0509$, $wR_2=0.1352$	$R_1=0.0294$, $wR_2=0.0586$	$R_1=0.0263$, $wR_2=0.0708$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0608$, $wR_2=0.1425$	$R_1=0.0525$, $wR_2=0.0668$	$R_1=0.0307$, $wR_2=0.0742$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.722 / -1.862	0.421 / -0.551	0.571 / -1.180

TABLA 23: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4E

Compuesto	[Hg(PzE124tazt) ₂] _n
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₁₆ HgN ₁₀ S ₂
Masa de formula empírica	613.10
Temperatura (K)	120(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad	
a (Å)	14.375(3)
b (Å)	9.937(2)
c (Å)	15.913(3)
α (°)	90
β (°)	116.540(3)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	2033.6(7)
Z	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	2.003
μ (mm ⁻¹)	7.800
F(000)	1176
Tamaño del cristal (mm)	0.12 x 0.12 x 0.06
Intervalo de medidas de θ (°)	1.59 - 28.33
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-19/16, 0/13, 0/21
Reflexiones observadas / únicas	25695 / 4964
Total de la medida hasta θ (%)	98.0
Corrección de absorción	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.6518 / 0.4546
Datos / parámetros	4964 / 262
Calidad de análisis sobre F^2	1.055
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0417$, $wR_2=0.0776$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0760$, $wR_2=0.0842$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	1.782 / -1.161

TABLA 24: Datos cristalinos y de refinamiento para HPzAm4DM y sus complejos

Compuesto	HPzAm4DM	[Ni(PzAm4DM) ₂]
Fórmula empírica	C ₈ H ₁₂ N ₆ S	C ₁₆ H ₂₂ N ₁₂ NiS ₂
Masa de formula empírica	224.30	505.29
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	7.1516(5)	14.143(4)
b (Å)	7.5983(3)	12.352(3)
c (Å)	9.6474(4)	14.225(4)
α (°)	86.496(3)	90
β (°)	80.164(4)	117.682(4)
γ (°)	81.614(3)	90
Volumen (Å ³)	510.66(5)	2200.6(10)
Z	2	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.459	1.525
μ (mm ⁻¹)	2.638	1.103
F(000)	236	1048
Tamaño del cristal (mm)	0.96 x 0.56 x 0.10	0.15 x 0.14 x 0.07
Intervalo de medidas de θ (°)	4.66 - 73.00	1.63 - 26.34
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-8/8, -9/0, -11/11	-17/15, 0/15, 0/17
Reflexiones observadas / únicas	2445 / 2033	18582 / 4481
Total de la medida hasta θ (%)	99.9	99.8
Corrección de absorción	ψ -scan	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.7784 / 0.1862	0.9268 / 0.8520
Datos / parámetros	2033 / 137	4481 / 281
Calidad de análisis sobre F^2	1.127	0.955
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0409$, $wR_2=0.1212$	$R_1=0.0585$, $wR_2=0.1426$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0417$, $wR_2=0.1219$	$R_1=0.0998$, $wR_2=0.1610$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.282 / -0.317	1.195 / -1.012

TABLA 25: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4DM

Compuesto	[Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF	[Zn(HPzDMs134tdaz)Br ₂]
Fórmula empírica	C ₁₁ H ₁₈ ClN ₇ OPdS	C ₇₂ H ₉₆ Br ₁₆ N ₆₄ S ₈ Zn ₈
Masa de formula empírica	438.23	3916.13
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	12.311(3)	8.3503(13)
b (Å)	6.5357(17)	31.173(5)
c (Å)	20.766(5)	11.8696(19)
α (°)	90	90
β (°)	91.007(5)	90.330(3)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	1670.6(7)	3089.7(8)
Z	4	1
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.742	2.105
μ (mm ⁻¹)	1.407	6.903
F(000)	880	1904
Tamaño del cristal (mm)	0.29 x 0.14 x 0.07	0.20 x 0.13 x 0.09
Intervalo de medidas de θ (°)	1.91 - 26.41	1.31 - 22.98
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-15/15, 0/8, 0/25	-9/9, 0/34, 0/13
Reflexiones observadas / únicas	14328 / 3410	20444 / 4276
Total de la medida hasta θ (%)	99.3	100.0
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.9079 / 0.6857	0.5754 / 0.3390
Datos / parámetros	3410 / 199	4276 / 379
Calidad de análisis sobre F^2	1.045	1.075
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0308$, $wR_2=0.0654$	$R_1=0.0519$, $wR_2=0.1282$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0490$, $wR_2=0.0701$	$R_1=0.1000$, $wR_2=0.1454$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e·Å ⁻³)	0.410	0.788 / -0.873

TABLA 26: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4DM

Compuesto	[Zn(PzAm4DM)(HPzAm4DM)]I·1.5H ₂ O	[Zn(HPzAm4DM) ₂]I ₂ ·EtOH·½H ₂ O
Fórmula empírica	C ₁₆ H ₂₆ IN ₁₂ O _{1.50} S ₂ Zn	C ₁₈ H ₃₁ I ₂ N ₁₂ O _{1.50} S ₂ Zn
Masa de formula empírica	666.88	822.84
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c (No. 15)	P2/n (No. 13)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	26.133(5)	17.005(3)
b (Å)	15.243(3)	8.9475(18)
c (Å)	18.581(3)	20.292(4)
α (°)	90	90
β (°)	132.312(2)	102.536(4)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	5473.4(17)	3013.9(10)
Z	8	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.619	1.813
μ (mm ⁻¹)	2.213	3.039
F(000)	2664	1612
Tamaño del cristal (mm)	0.18 x 0.18 x 0.11	0.53 x 0.26 x 0.05
Intervalo de medidas de θ (°)	1.70 - 26.47	1.42 - 26.02
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-32/24, 0/19, 0/23	-20/20, 0/11, 0/25
Reflexiones observadas / únicas	10260 / 5632	10973 / 5933
Total de la medida hasta θ (%)	99.7	99.9
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.7929 / 0.6915	0.8629 / 0.2958
Datos / parámetros	5632 / 303	5933 / 330
Calidad de análisis sobre F^2	1.037	1.090
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0349$, $wR_2=0.0770$	$R_1=0.0384$, $wR_2=0.0934$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0592$, $wR_2=0.0833$	$R_1=0.0665$, $wR_2=0.1021$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.510 / -0.538	0.982 / -0.739

TABLA 27: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4DM

Compuesto	[Cd(PzAm4DM)Br] _n	[Cd(PzAm4DM)I] _n
Fórmula empírica	C ₈ H ₁₁ BrCdN ₆ S	C ₈ H ₁₁ CdIN ₆ S
Masa de formula empírica	415.60	462.59
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	8.629(2)	8.6931(11)
b (Å)	22.328(5)	22.430(3)
c (Å)	7.0907(18)	7.2208(9)
α (°)	90	90
β (°)	112.312(4)	110.477(2)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	1263.9(5)	1319.0(3)
Z	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	2.184	2.329
μ (mm ⁻¹)	5.041	4.142
F(000)	800	872
Tamaño del cristal (mm)	0.26 x 0.13 x 0.08	0.40 x 0.07 x 0.06
Intervalo de medidas de θ (°)	1.82 - 26.37	1.82 - 26.40
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-10/9, 0/27, 0/8	-10/10, 0/28, 0/9
Reflexiones observadas / únicas	10730 / 2573	11399 / 2698
Total de la medida hasta θ (%)	100.0	99.7
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.6885 / 0.3540	0.7892 / 0.2881
Datos / parámetros	2573 / 154	2698 / 154
Calidad de análisis sobre F^2	1.154	1.129
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0460$, $wR_2=0.1225$	$R_1=0.0218$, $wR_2=0.0492$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0602$, $wR_2=0.1300$	$R_1=0.0322$, $wR_2=0.0540$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	1.561 / -1.059	0.526 / -0.693

TABLA 28: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4DM

Compuesto	[Hg(PzAm4DM)Br] _n	[Hg(PzAm4DM)I] _n
Fórmula empírica	C ₈ H ₁₁ BrHgN ₆ S	C ₈ H ₁₁ HgIN ₆ S
Masa de formula empírica	503.79	550.78
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	8.650(3)	8.6862(17)
b (Å)	22.599(9)	22.638(4)
c (Å)	7.024(3)	7.1764(14)
α (°)	90	90
β (°)	112.804(6)	110.569(4)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	1265.7(8)	1321.2(4)
Z	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	2.644	2.769
μ (mm ⁻¹)	15.469	14.132
F(000)	928	1000
Tamaño del cristal (mm)	0.27 x 0.21 x 0.13	0.20 x 0.07 x 0.02
Intervalo de medidas de θ (°)	1.80 - 26.79	1.80 - 26.37
Límite de los índices (h,k,l)	-10/10, 0/28, 0/8	-10/10, 0/28, 0/8
Reflexiones observadas / únicas	11110 / 2692	11228 / 2665
Total de la medida hasta θ (%)	99.8	98.8
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.2383 / 0.1027	0.7653 / 0.1644
Datos / parámetros	2692 / 155	2665 / 154
Calidad de análisis sobre F ²	1.089	1.037
Índices R final [I > 2σ(I)]	R ₁ =0.0251, wR ₂ =0.0593	R ₁ =0.0519, wR ₂ =0.0818
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.0368, wR ₂ =0.0620	R ₁ =0.1134, wR ₂ =0.0994
σ(I) pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.536 / -1.294	2.005 / -1.826

TABLA 29: Datos cristalinos y de refinamiento para HPzAm4Pip y sus complejos

Compuesto	HPzAm4Pip	[Zn(PzAm4Pip) ₂]	[Cd(PzAm4Pip)Cl(DMSO)] ₂
Fórmula empírica	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ S	C ₂₂ H ₃₀ N ₁₂ S ₂ Zn	C ₂₆ H ₄₂ Cd ₂ Cl ₂ N ₁₂ O ₂ S ₄
Masa de fórmula empírica	264.36	592.07	978.66
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	1.54184	1.54184	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	Cc (No. 9)	P2 ₁ /c (No. 14)	P $\bar{1}$ (No. 2)
Dimensiones de celdilla unidad			
a (Å)	26.070(2)	14.286(3)	9.498(2)
b (Å)	7.9680(9)	13.2988(14)	10.106(2)
c (Å)	12.7990(11)	15.407(2)	10.705(3)
α (°)	90	90	73.696(3)
β (°)	103.866(7)	112.394(11)	72.226(4)
γ (°)	90	90	83.112(4)
Volumen (Å ³)	2581.2(4)	2706.4(7)	938.5(4)
Z	8	4	1
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.361	1.453	1.732
μ (mm ⁻¹)	2.172	3.001	1.542
F(000)	1120	1232	492
Tamaño del cristal (mm)	0.28 x 0.24 x 0.10	0.36 x 0.24 x 0.24	0.41 x 0.30 x 0.27
Intervalo de medidas de θ (°)	3.49 - 74.86	3.35 - 75.03	2.10 - 28.28
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	0/32, -9/0, -16/15	-16/17, 0/16, -19/0	-11/12, -12/13, 0/14
Reflexiones observadas / únicas	2696 / 2696	5797 / 5580	12546 / 4614
Total de la medida hasta θ (%)	99.9	99.8	98.9
Corrección de absorción	ψ -scan	ψ -scan	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.8121 / 0.5815	0.5328 / 0.4113	0.6809 / 0.5705
Datos / parámetros	2696 / 327	5580 / 334	4614 / 218
Calidad de análisis sobre F^2	1.064	1.054	1.096
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R1=0.0718, wR2=0.1691	R ₁ =0.0608, wR ₂ =0.1667	R ₁ =0.0238, wR ₂ =0.0555
Índices R (datos totales)	R1=0.0778, wR2=0.1762	R ₁ =0.0774, wR ₂ =0.1791	R ₁ =0.0322, wR ₂ =0.0594
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	1.965 / -0.354	0.993 / -1.018	0.716 / -0.437

TABLA 30: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4Pip

Compuesto	[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂] ·DMSO	[Cd(PzAm4Pip)Br(DMSO)] ₂	[Cd(HPzAm4Pip)I ₂] ·DMSO
Fórmula empírica	C ₁₃ H ₂₂ Br ₂ CdN ₆ OS ₂	C ₂₆ H ₄₂ Br ₂ Cd ₂ N ₁₂ O ₂ S ₄	C ₁₃ H ₂₂ CdI ₂ N ₆ OS ₂
Masa de fórmula empírica	614.71	1067.58	708.69
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Triclinico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P $\bar{1}$ (No. 2)	C2/c (No. 15)
Dimensiones de celdilla unidad			
a (Å)	9.1402(19)	9.539(2)	31.092(8)
b (Å)	12.902(3)	10.088(2)	8.882(2)
c (Å)	18.049(4)	10.804(2)	23.044(6)
α (°)	90	73.779(3)	90
β (°)	94.258(4)	72.792(4)	130.768(3)
γ (°)	90	84.234(3)	90
Volumen (Å ³)	2122.6(8)	953.4(3)	4820(2)
Z	4	1	8
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.924	1.859	1.953
μ (mm ⁻¹)	5.005	3.473	3.655
F(000)	1200	528	2688
Tamaño del cristal (mm)	0.27 x 0.26 x 0.19	0.29 x 0.18 x 0.16	0.22 x 0.17 x 0.16
Intervalo de medidas de θ (°)	1.94 - 26.30	2.10 - 27.21	2.33 - 26.02
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-11/11, 0/16, 0/22	-11/12, -12/12, 0/13	-38/28, 0/10, 0/28
Reflexiones observadas / únicas	24135 / 4316	16229 / 4203	41334 / 4733
Total de la medida hasta θ (%)	99.9	99.1	100.0
Corrección de absorción	SADABS	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.4498 / 0.3451	0.6065 / 0.4324	0.5924 / 0.5003
Datos / parámetros	4316 / 228	4203 / 217	4733 / 236
Calidad de análisis sobre F^2	1.053	1.085	1.087
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0325, wR ₂ =0.0727	R ₁ =0.0313, wR ₂ =0.0702	R ₁ =0.0358, wR ₂ =0.0883
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.0528, wR ₂ =0.0787	R ₁ =0.0456, wR ₂ =0.0744	R ₁ =0.0604, wR ₂ =0.0948
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.728 / -0.594	0.384 / -0.694	1.026 / -0.845

TABLA 31: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4Pip

Compuesto	[Cd(PzAm4Pip)I(DMSO)] ₂	[Hg(HPzPips134tdaz)(μ-I)] _n
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₄₂ Cd ₂ I ₂ N ₁₂ O ₂ S ₄	C ₁₂ H ₁₆ HgI ₂ N ₈ S
Masa de formula empírica	1161.56	758.78
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (No. 2)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	9.559(3)	19.151(4)
b (Å)	10.166(3)	4.4541(10)
c (Å)	11.005(3)	23.790(5)
α (°)	73.637(4)	90
β (°)	75.147(4)	111.686(3)
γ (°)	85.764(4)	90
Volumen (Å ³)	991.8(5)	1885.7(7)
Z	1	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.945	2.673
μ (mm ⁻¹)	2.881	11.560
F(000)	564	1384
Tamaño del cristal (mm)	0.21 x 0.09 x 0.06	0.16 x 0.10 x 0.02
Intervalo de medidas de θ (°)	1.99 - 27.48	1.14 - 26.35
Límite de los índices (h,k,l)	-11/12, -12/13, 0/14	-23/22, 0/5, 0/29
Reflexiones observadas / únicas	18121 / 4506	21236 / 3860
Total de la medida hasta θ (%)	99.1	99.9
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.8461 / 0.5829	0.8017 / 0.2592
Datos / parámetros	4506 / 227	3860 / 217
Calidad de análisis sobre F ²	1.055	0.980
Índices R final [I > 2σ(I)]	R ₁ =0.0371, wR ₂ =0.0843	R ₁ =0.0414, wR ₂ =0.0945
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.0655, wR ₂ =0.0912	R ₁ =0.0668, wR ₂ =0.1125
σ(I) pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	1.022 / -0.702	1.249 / -2.138

TABLA 32: Datos cristalinos y de refinamiento para HPzAm4Hexim y sus complejos

Compuesto	HPzAm4Hexim	PzHPz	[Ni(PzAm4Hexim) ₂]
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ S	C ₁₀ H ₁₀ N ₈	C ₂₄ H ₃₄ N ₁₂ NiS ₂
Masa de fórmula empírica	278.38	242.26	613.46
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073	1.54184
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P1 (No. 1)	P2 ₁ /c (No. 14)	Pbca (No. 61)
Dimensiones de celdilla unidad			
a (Å)	11.069(2)	8.601(6)	8.433
b (Å)	11.325(2)	6.673(4)	25.799
c (Å)	11.569(2)	9.597(6)	25.969
α (°)	93.128(4)	90	90
β (°)	91.093(4)	97.402(11)	90
γ (°)	103.960(4)	90	90
Volumen (Å ³)	1404.5(4)	546.2(6)	5649.9
Z	4	2	8
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.316	1.473	1.442
μ (mm ⁻¹)	0.228	0.102	2.684
F(000)	592	252	2576
Tamaño del cristal (mm)	0.67 x 0.32 x 0.15	0.35 x 0.09 x 0.09	0.52 x 0.32 x 0.02
Intervalo de medidas de θ (°)	1.76 - 26.44	2.39 - 26.54	3.40 - 74.89
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-13/13, -14/14, 14/14	-10/10, 0/8, 0/12	-10/0, -1/32, 0/32
Reflexiones observadas / únicas	15760 / 11099	6341 / 1129	6068 / 5815
Total de la medida hasta θ (%)	98.7	99.5	99.9
Corrección de absorción	SADABS	SADABS	ψ -scan
Transmisión máxima / mínima	0.9667 / 0.8625	0.9909 / 0.9652	0.9483 / 0.3358
Datos / parámetros	11099 / 686	1129 / 82	5815 / 352
Calidad de análisis sobre F^2	1.057	1.042	1.029
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ =0.0706, wR ₂ =0.1885	R ₁ =0.0374, wR ₂ =0.0878	R ₁ =0.0465, wR ₂ =0.1266
Índices R (datos totales)	R ₁ =0.1253, wR ₂ =0.2147	R ₁ =0.0603, wR ₂ =0.1048	R ₁ =0.0898, wR ₂ =0.1434
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.365 / -0.291	0.141 / -0.208	0.624 / -0.503

TABLA 33: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4Hexim

Compuesto	[Ni(PzAm4Hexim)(HPzAm4Hexim)](NO ₃)·H ₂ O	[Ni(PzAm4Hexim)Cl]
Fórmula empírica	C ₂₄ H ₃₇ N ₁₃ NiO ₄ S ₂	C ₁₂ H ₁₇ ClN ₆ NiS
Masa de formula empírica	694.50	371.54
Temperatura (K)	293(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	1.54184
Sistema cristalino	Triclínico	Ortorrómbico
Grupo espacial	P $\bar{1}$ (No. 2)	Pna2 ₁ (No. 33)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å)	12.362(3)	29.557(4)
b (Å)	12.899(3)	19.992(2)
c (Å)	13.359(4)	5.2334(7)
α (°)	109.594(5)	90
β (°)	101.617(5)	90
γ (°)	113.278(4)	90
Volumen (Å ³)	1700.7(8)	3092.4(7)
Z	2	8
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.356	1.596
μ (mm ⁻¹)	0.743	4.682
F(000)	728	1536
Tamaño del cristal (mm)	0.30 x 0.21 x 0.06	0.12 x 0.04 x 0.02
Intervalo de medidas de θ (°)	1.75 - 23.29	9.37 - 59.14
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-13/13, -14/14, -14/14	0/32, 0/21, -4/5
Reflexiones observadas / únicas	10816 / 4904	11143 / 3913
Total de la medida hasta θ (%)	99.8	95.1
Corrección de absorción	SADABS S	ADABS
Transmisión máxima / mínima	0.9568 / 0.8079	0.9122 / 0.6035
Datos / parámetros	4904 / 397	3913 / 380
Calidad de análisis sobre F^2	0.992	1.029
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0659$, $wR_2=0.1745$	$R_1=0.0390$, $wR_2=0.0408$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.1046$, $wR_2=0.1898$	$R_1=0.0395$, $wR_2=0.0424$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.718 / -0.831	1.830 / -0.870

TABLA 34: Datos cristalinicos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4Hexim

Compuesto	$[\text{Ni}_2(\text{PzHPz})_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})_2] \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Br}_2] \cdot \text{DMSO}$
Fórmula empírica	$\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{N}_{24}\text{Ni}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$	$\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{CdN}_{12}\text{O}_2\text{S}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{Br}_2\text{CdN}_6\text{OS}_2$
Masa de fórmula empírica	1144.42	763.30	628.73
Temperatura (K)	293(2)	293(2)	293(2)
λ (Å)	1.54184	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Trigonal	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	R3c (No. 161)	P2 ₁ /n (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad			
a (Å)	12.659(2)	13.116(8)	9.564(2)
b (Å)	12.659(2)	17.016(11)	12.777(3)
c (Å)	53.627(9)	15.612(10)	18.059(4)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	102.473(11)	91.930(4)
γ (°)	120	90	90
Volumen (Å ³)	7442(2)	3402(4)	2205.5(8)
Z	6	4	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.532	1.490	1.893
μ (mm ⁻¹)	2.466	0.870	4.819
F(000)	3540	1576	1232
Tamaño del cristal (mm)	0.34 x 0.31 x 0.15	0.40 x 0.19 x 0.19	0.65 x 0.28 x 0.18
Intervalo de medidas de θ (°)	4.36 - 74.89	1.79 - 28.28	1.95 - 28.28
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-13/0, -13/0, -66/66	-17/17, 0/22, 0/20	-12/12, 0/17, 0/23
Reflexiones observadas / únicas	3399 / 3399	18930 / 8325	5314 / 5314
Total de la medida hasta θ (%)	100.0	98.4	97.0
Corrección de absorción	Psi-scans	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.7086 / 0.4877	0.8521 / 0.7222	0.4775 / 0.1458
Datos / parámetros	3399 / 218	8325 / 397	5314 / 235
Calidad de análisis sobre F^2	1.110	1.022	1.033
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0432$, $wR_2=0.1266$	$R_1=0.0499$, $wR_2=0.1216$	$R_1=0.0420$, $wR_2=0.1063$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0496$, $wR_2=0.1296$	$R_1=0.0902$, $wR_2=0.1476$	$R_1=0.0665$, $wR_2=0.1219$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.247 / -0.599	1.320 / -1.252	1.856 / -0.902

TABLA 35: Datos cristalinos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4Hexim

Compuesto	[Cd(HPzAm4Hex)I ₂]·PzHexim134tdaz·DMSO	[Cd(PzAm4Hexim)I(DMSO)] ₂
Fórmula empírica	C ₂₆ H ₃₉ CdI ₂ N ₁₁ OS ₃	C ₂₈ H ₄₆ Cd ₂ I ₂ N ₁₂ O ₂ S ₄
Masa de formula empírica	984.06	1189.61
Temperatura (K) 2	93(2)	293(2)
λ (Å)	0.71073	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c (No. 14)	P2 ₁ /c (No. 14)
Dimensiones de celdilla unidad		
a (Å) 1	7.653(2)	11.093(3)
b (Å)	8.9485(12)	18.749(5)
c (Å)	24.197(3)	10.203(3)
α (°)	90	90
β (°)	108.789(2)	106.496(4)
γ (°)	90	90
Volumen (Å ³)	3618.7(8)	2034.7(10)
Z	4	2
Densidad calculada (mg m ⁻³)	1.806	1.942
μ (mm ⁻¹)	2.521	2.811
F(000)	1928	1160
Tamaño del cristal (mm)	0.28 x 0.27 x 0.13	0.57 x 0.15 x 0.10
Intervalo de medidas de θ (°)	1.22 - 26.47	1.91 - 26.44
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-22/20, 0/11, 0/30	-13/13, 0/23, 0/12
Reflexiones observadas / únicas	31053 / 7443	10355 / 4177
Total de la medida hasta θ (%)	99.4	99.7
Corrección de absorción	SADABS	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.7352 / 0.5387	0.7663 / 0.2972
Datos / parámetros	7443 / 397	4177 / 226
Calidad de análisis sobre F^2	1.067	1.065
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0338$, $wR_2=0.0888$	$R_1=0.0267$, $wR_2=0.0531$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0566$, $wR_2=0.1024$	$R_1=0.0446$, $wR_2=0.0603$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	0.795 / -0.610	0.691 / -0.594

TABLA 36: Datos cristalinicos y de refinamiento para complejos derivados de HPzAm4Hexim

Compuesto	[Hg(PzAm4Hexim)I] _n
Fórmula empírica	C ₁₂ H ₁₇ HgIN ₆ S
Masa de formula empírica	604.87
Temperatura (K) 2	93(2)
λ (Å)	0.71073
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	P2/n (No. 13)
Dimensiones de celdilla unidad	
a (Å)	9.5416(16)
b (Å)	5.9377(10)
c (Å)	30.253(5)
α (°)	90
β (°)	94.611(3)
γ (°)	90
Volumen (Å ³)	1708.4(5)
Z	4
Densidad calculada (mg m ⁻³)	2.352
μ (mm ⁻¹)	10.941
F(000)	1120
Tamaño del cristal (mm)	0.27 x 0.07 x 0.06
Intervalo de medidas de θ (°)	1.35 - 26.40
Límite de los índices (<i>h,k,l</i>)	-11/11, 0/7, 0/37
Reflexiones observadas / únicas	14534 / 3478
Total de la medida hasta θ (%)	99.3
Corrección de absorción	SADABS
Transmisión máxima / mínima	0.5598 / 0.1562
Datos / parámetros	3478 / 190
Calidad de análisis sobre F^2	1.112
Índices R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0383$, $wR_2=0.0645$
Índices R (datos totales)	$R_1=0.0688$, $wR_2=0.0799$
$\sigma(I)$ pico / hueco (e ⁻ Å ⁻³)	1.656 / -1.112

4. Métodos experimentales de estudio

Análisis químico

El contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de los compuestos sintetizados se determinó mediante los analizadores elementales FISONs EA 1108 y CARLO ERBA EA 1108.

Determinación de los puntos de fusión

La medida de los puntos de fusión se realizaron en un aparato BÜCHI.

Medidas de solubilidad

Se hicieron pruebas de solubilidad utilizando DMF como disolvente. En algunos casos, también se realizaron las medidas en metanol, agua y acetonitrilo.

Espectrometría de masas

Para la realización de los espectros de masas de los ligandos se utilizó la técnica de impacto electrónico (IE), empleándose un espectrómetro de masas cuadrupolar HEWLETT PACKARD HP5988A, donde la energía utilizada para ionizar la muestra y fragmentarla es adquirida por una interacción con electrones emitidos desde un filamento incandescente. La cámara de ionización se mantiene a baja presión para minimizar las colisiones ión-molécula.

Para los complejos se utilizó la técnica de FAB (*Fast Atom Bombardment*). La energía usada para ionizar las muestras proviene de un cañón que emite átomos de xenon, argon u otro gas que tenga una energía de ionización en el rango de 6 a 10 KeV. Las muestras van inmersas en una matriz (disolvente polar y viscoso con bajo punto de ebullición), utilizándose alcohol 3-nitrobencílico (MNBA), siendo su función la de provocar la ionización de la muestra. Los resultados para cada muestra se obtuvieron descartando los picos de la matriz presentes.

Los espectros se incluyen en el Anexo.

Análisis termogravimétrico

El estudio de la pirólisis de diversos compuestos se llevó a cabo por calentamiento entre 25-740°C, con una velocidad de 10°C/min en corriente de nitrógeno (flujo de 100 mL/min), empleando un analizador termogravimétrico Hi-res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer y el software de TA Instruments^(12,13) para analizar las pérdidas de masa. A dicho analizador se le acopló un espectrofotómetro FT-IR Bruker

Tensor27 con objeto de registrar muestras de los gases emitidos durante la descomposición térmica. El análisis de los espectros IR de los gases emitidos durante la pirólisis se llevó a cabo mediante el software OPUS⁽¹⁴⁾.

Los diagramas de pérdida de peso frente a la temperatura se recogen en el Anexo de la presente Memoria.

Difracción de rayos X

En aquellos casos en los que se obtuvieron cristales adecuados, se realizó un análisis estructural de los mismos por difracción de rayos X, para lo cual se utilizaron los difractómetros automáticos CAD4, MACH3 de Enraf-Nonius y SMART CCD-1000 de Bruker.

Los datos se tomaron a temperatura ambiente o a baja temperatura, según los casos, utilizando radiación Mo-K α ($\lambda = 0.71073$ Å) o Cu-K α ($\lambda = 1.54184$ Å), con la técnica ω -scan, utilizando los paquetes de programas CAD4-Express⁽¹⁵⁾ o SMART⁽¹⁶⁾, se redujeron con los programas GENHKL⁽¹⁷⁾ o SAINT y se corrigieron para Lorentz y polarización y también de absorción por un método semiempírico (λ -scan)⁽¹⁸⁾ o empírico (SADABS)⁽¹⁹⁾.

Las estructuras se resolvieron por el método de Patterson o por métodos directos⁽²⁰⁾ y subsiguientes mapas de diferencias de Fourier y se refinaron en F² utilizando un procedimiento matricial de mínimos cuadrados, con parámetros de desplazamiento anisotrópicos para los átomos pesados⁽²¹⁾. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas de diferencias de Fourier o sus posiciones calculadas geométricamente. En la mayoría de los casos fueron incluidos sin refinar con factores de temperatura equivalentes del átomo al que están unidos, pero en algunos casos se refinaron isotrópicamente. En los casos en que fue necesario, se estableció la configuración absoluta refinando el parámetro de Flack⁽²²⁾. Los factores atómicos de dispersión se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía de rayos X⁽²³⁾.

Las representaciones gráficas fueron generadas mediante los programas ZORTEP⁽²⁴⁾, SCHAKAL⁽²⁵⁾, PLATON⁽²⁶⁾ y DIAMOND⁽²⁷⁾.

Los datos cristalinos y experimentales más relevantes de los compuestos estudiados y las distintas estructuras obtenidas se recogen en la discusión de resultados.

Espectroscopía IR

Los espectros infrarrojos de registraron en un espectrofotómetro BRUKER IFS-66v que posee una resolución de 0.25 cm⁻¹ y está equipado con un sistema de purga de vacío, tanto para el sistema óptico como para el compartimiento de muestra, permitiendo un alineamiento automático del interferómetro de Michelson con alta precisión. Dispone,

además, de una serie de divisores de haces y detectores que permiten un intervalo de registro de 4000-20 cm^{-1} . Como sistema de tratamiento de datos incorpora un ordenador COMPAQ y software OPUS NT

Las muestras se prepararon en pastillas de KBr para el IR medio en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} y en nujol entre polietileno para el IR lejano en el intervalo 500-100 cm^{-1} .

Los espectros registrados se incluyen en el Anexo.

Medidas de susceptibilidad magnética

Se determinaron los valores de susceptibilidad magnética y de momento magnético a temperatura ambiente (25 °C) para los complejos de Ni(II) sintetizados, excepto en el caso del complejo $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde la medida se llevó a cabo a 100K. Para ello se empleó un magnetómetro PPMS (*Physical Property Measurement System*) Quantum Design, modelo SQUID.

Espectroscopía electrónica

Los espectros electrónicos en la región visible e infrarrojo cercano de los complejos pulverulentos se registraron en un espectrómetro SHIMADZU UV-3101PC con dispositivo de reflectancia difusa.

Los espectros se incluyen en el Anexo.

Estudios de luminiscencia

Los espectros electrónicos en disolución de los ligandos y sus complejos de zinc(II) y cadmio(II) se registraron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Kontron Instruments Uvikon 810P, empleando etanol como disolvente, en concentraciones del orden de 10^{-5} M.

A continuación, se registraron los espectros de emisión de dichos compuestos en disoluciones etanólicas 10^{-3} M, empleando un espectrofotómetro Jovin Yvon-Spex Fluoromax-2. Las longitudes de onda de excitación empleadas coincidieron con los máximos observados en los espectros de absorción.

Medidas de conductividad molar

Las medidas de conductividad molar se realizaron en un conductivímetro CRISON MICRO CM 2202. El disolvente utilizado fue DMF, con los ligandos y complejos disueltos en una concentración de 10^{-3} M.

Espectroscopía de RMN

Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C en disolución se realizaron en un espectrómetro BRUKER AMX-300, operando a 300.14 y 75.40 MHz. Las muestras se registraron disueltas en DMSO-d_6 . Los desplazamientos químicos se refieren al TMS, utilizando la señal del DMSO como referencia interna. Se utilizaron en todos los casos tubos de 5 mm de diámetro externo.

Los espectros de RMN de correlación COSY, HMQC y HMBC se realizaron en DMSO y en un espectrómetro BRUKER AMX-500, operando a 500.14 y 125.76 MHz, utilizándose también tubos de 5 mm de diámetro externo.

Los espectros de resonancia magnética heteronuclear de ^{195}Pt , ^{113}Cd y ^{199}Hg fueron realizados en el espectrómetro BRUKER AMX-500. Para ello fueron empleados tubos de 10 mm de diámetro externo y se prepararon disoluciones del orden 10^{-2}M en 2.5 mL de DMSO (1 mL deuterado y 1.5 mL no deuterado).

Para el tratamiento de los datos de los espectros unidimensionales se utilizó el software MestRe-C 2.3a⁽²⁸⁾, mientras que los espectros bidimensionales se analizaron con el programa MestRe-C 4.9.9.6⁽²⁹⁾.

Los espectros se incluyen en el Anexo.

Preparación de disoluciones

Las disoluciones se preparon por pesada mediante la balanza analítica digital SARTORIUS, modelo 2642, con dispositivo de prepesada y sensibilidad de 0.05 mg.

Bibliografía

1. Scovill, J. P. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 60, 15, 1991.
2. Furnis, B. S.; Hannaford, A. J.; Smith, P. W. G.; Tatchell, A. R. *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5ª Ed., John Wiley and Sons, New York, 1989.
3. Klayman, D. L.; Bartosevich, J. F.; Griffin, T. S.; Mason, C. J.; Scovill, J. P. *J. Med. Chem.*, 22(7), 855, 1979.
4. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Mason, C. J. *J. Med. Chem.*, 22(11), 1367, 1979.
5. Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Franchino, C. F. *J. Med. Chem.*, 25, 1261, 1982.
6. Klayman, D. L.; Scovill, J. P.; Bartosevich, J. F.; Bruce, J. *J. Med. Chem.*, 26, 35, 1983.
7. Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Lambros, C.; Childs, G. E.; Notsch, J. D. *J. Med. Chem.*, 27, 87, 1984.
8. Padhye, S. B.; Kauffman, G. B. *Coord. Chem. Rev.*, 63, 127, 1985.
9. Van Koningsbruggen, P. J.; Haasnoot, J. G.; de Graaff, R. A. G.; Reedijk, J. *Inorg. Chim. Acta*, 234, 87, 1995.
10. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3ª Ed., Pergamon Press, Oxford, 1998.
11. West, D. X.; Swearingen, J. K.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; El-Sawaf, A. K.; Meurs, F.; Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E. *Polyhedron*, 18, 2919, 1999.
12. *Thermal Advantage*, version 1.1 A, 1999.
13. *TA Instruments Universal Analysis 2000*, version 3.7 A, Build 3.7.0.10, 2000.
14. *OPUS*, version 4.2 Build 4.2.37.153, 2003.
15. Nonius, B. V. *CAD-Express Software, Ver. 5.1/1.2. Enraf Nonius, Delft, Holanda*, 1994.
16. Bruker. *SMART y SAINT, Software de control de integración del detector del área, Bruker Analytical X-ray Instrument Inc., Madison, Wisconsin, USA*, 1997.
17. Kretschmar, M. *GENHKL. Programa para la reducción de datos de un difractor CAD4*, Universidad de Tübingen, Alemania, 1997.
18. North, A. C. T.; Phillips, D. C.; Mathews, F. S. *Acta Crystallogr.*, A24, 351, 1968.
19. Sheldrick, G. M. *SADABS. Programa de corrección empírica de absorción de los datos de un detector de área*. Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
20. Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr.*, A46, 467, 1990.
21. Sheldrick, G. M. *SHELXS-97. Programa para refinar estructuras cristalinas*. Universidad de Göttingen, Alemania, 1997.
22. Flack, H. D. *Acta Crystallogr.*, A39, 876, 1983.
23. *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1995.
24. Zsolnai, L. *ZORTEP. Programa para presentación e elipsoides térmicos*. Universidad de Heidelberg, Alemania, 1997.

25. Keller, E. *SCHAKAL. Programa para la representación gráfica de modelos cristalográficos y moleculares*. Universidad de Freiburg, Alemania, 1997.
26. Spek, A. L. *PLATON. Herramienta de trabajo para múltiples aplicaciones cristalográficas*. Universidad de Utrecht, Holanda, 1998, 1999, 2000.
27. Brandenburg, K.; Putz, H. *DIAMOND. Visualización de estructuras cristalinas y moleculares*, Ver. 3.0.4., Crystal Impact, Bonn, Alemania, 2005.
28. *MestRe-C*, version 2.3a, 2000.
29. *MestRe-C*, version 4.9.9.6, 2006.

IV

Discusión de resultados

1. Análisis elemental y propiedades físicas

Se ha determinado el contenido de C, H, N y S encontrado, expresado en %, de los compuestos sintetizados, tanto las tiosemicarbazonas de partida como sus complejos con metales de los grupos 10 y 12. Los valores experimentales obtenidos concuerdan bien, dentro de los márgenes de error, con los calculados para las estequiometrías propuestas, tal como se recoge en las Tablas 1.1 a 1.6.

En general, tanto las tiosemicarbazonas como los complejos de los metales del grupo 12 son de un color más bien amarillo pálido, lo que es de esperar teniendo en cuenta que en estos compuestos se producen tránsitos electrónicos intraligando del tipo $\pi - \pi^*$ y $\pi - n$ por la presencia del grupo tiocarbonilo.

Por lo que respecta a los complejos con metales de transición del grupo 10, éstos son complejos coloreados. Los compuestos con Ni(II) tienen tonalidades verdes o marrones, mientras que los derivados de paladio y platino adquieren tonalidades más rojizas. En estos complejos, aparte de la presencia de las transiciones electrónicas ya mencionadas debidas a la presencia del grupo tiocarbonilo y a la transferencia de carga M-L, se producen tránsitos electrónicos d-d en el átomo metálico, normalmente en la frontera entre la región UV y visible, que da como resultado la obtención de compuestos coloreados.

Las tiosemicarbazonas presentan puntos de fusión por debajo de 205 °C, y son mayores en las tiosemicarbazonas donde el N(4) está unido a uno o dos átomos de hidrógeno respecto a los ligandos donde el N(4) está disustituido, pese a que las tiosemicarbazonas donde el N(4) está unido a dos carbonos tienen una mayor masa molecular. Este hecho puede atribuirse a la disminución del número de enlaces de hidrógeno intermoleculares cuando el N(4) no está unido a ningún átomo de carbono.

En la mayoría de los complejos con metales del grupo 10 los puntos de fusión son relativamente altos o bien no se observa fusión por debajo de 295 °C, lo que en ocasiones puede atribuirse al carácter iónico de las especies.

En los complejos de los metales del grupo 12 los puntos de fusión más elevados suelen corresponder a los compuestos obtenidos por reacción con acetatos de cinc y cadmio, lo que puede deberse a la naturaleza dímera propuesta para los mismos.

Por otra parte, en los complejos de metales del grupo 12, se observa una disminución del punto de fusión de los mismos al pasar del cinc al mercurio, lo que puede deberse a un aumento del carácter covalente de las uniones metal-ligando en estos complejos.

TABLA 1.1: Análisis elemental y propiedades físicas de HPzAm4DH y complejos

	COLOR	P.f.(°C)	%C*	%H*	%N*	%S*
HPzAm4DH	Amarillo	191	36.56 (36.73)	4.16 (4.11)	42.66 (42.83)	16.73 (16.34)
[Ni(PzAm4DH) ₂] \cdot 2H ₂ O	Marrón	>295	29.72 (29.71)	3.66 (3.74)	33.05 (34.64)	13.20 (13.22)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂	Verde	---	22.47 (22.17)	2.50 (2.48)	25.67 (25.86)	9.81 (9.86)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](NO ₃) ₂ \cdot 2H ₂ O	Verde	>295	23.97 (23.58)	3.16 (3.30)	30.87 (32.08)	10.12 (10.49)
[Ni(HPzAm4DH)Cl ₂] \cdot 0.25H ₂ O	Verde	>295	21.49 (21.82)	2.58 (2.59)	24.97 (25.44)	8.56 (9.71)
[Ni(HPzAm4DH)Br ₂] \cdot 0.25H ₂ O	Verde	>295	18.32 (17.19)	1.90 (2.04)	20.84 (20.05)	7.03 (7.65)
[Pd(PzAm4DH)Cl]	Rojizo	>295	20.62 (21.38)	2.25 (2.09)	24.18 (24.93)	10.11 (9.51)
[Pt(PzAm4DH)Cl] \cdot 1.5H ₂ O	Marrón oscuro	>295	15.34 (15.92)	2.07 (2.23)	17.07 (18.56)	7.43 (7.08)
[Zn(PzAm4DH)(OAc) ₂] \cdot 2H ₂ O	Amarillo	>295	28.54 (28.46)	3.33 (3.58)	24.27 (24.89)	9.74 (9.49)
[Zn(HPzAm4DH)Cl ₂]	Amarillo	263	21.66 (21.67)	2.36 (2.43)	24.87 (25.27)	8.90 (9.64)
[Zn(HPzAm4DH)Br ₂]	Amarillo	254	17.21 (17.10)	1.88 (1.91)	19.82 (19.94)	6.56 (7.61)
[Zn(HPzAm4DH)I ₂]	Amarillo	252	14.13 (13.98)	1.55 (1.56)	16.21 (16.31)	5.78 (6.22)
[Cd(PzAm4DH)(OAc) ₂]	Amarillo	>295	25.90 (26.21)	2.77 (2.75)	22.35 (22.92)	8.85 (8.73)
[Cd(HPzAm4DH)Cl ₂]	Amarillo	265	19.61 (18.99)	2.20 (2.12)	22.08 (22.14)	8.00 (8.45)
[Cd(HPzAm4DH)Br ₂]	Amarillo	254	15.29 (15.38)	1.66 (1.72)	17.78 (17.94)	5.79 (6.84)
[Cd(HPzAm4DH)I ₂]	Amarillo	252	12.76 (12.81)	1.36 (1.43)	14.86 (14.94)	5.51 (5.70)
[Hg(HPzAm4DH)Cl ₂]	Blanco	230	15.64 (15.41)	1.59 (1.72)	17.82 (17.97)	6.04 (6.85)
[Hg(HPzAm4DH)Br ₂]	Blanco	195	12.91 (12.95)	1.40 (1.45)	15.08 (15.10)	5.21 (5.76)
[Hg(HPzAm4DH)I ₂]	Amarillo	156	11.85 (11.08)	1.25 (1.24)	13.84 (12.92)	5.28 (4.93)

*: entre paréntesis valores teóricos

TABLA 1.2: Análisis elemental y propiedades físicas de HPzAm4M y complejos

	COLOR	P.f.(°C)	%C*	%H*	%N*	%S*
HPzAm4M	Amarillo	203	39.71 (39.99)	4.88 (4.79)	39.62 (39.97)	15.55 (15.25)
[Ni(PzAm4M)(OAc)]·H ₂ O	Marrón	>295	30.73 (31.33)	3.94 (4.09)	23.75 (24.36)	7.22 (9.29)
[Ni(HPzAm4M) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	Verde	---	24.98 (24.16)	3.22 (3.19)	23.98 (24.15)	9.32 (9.21)
[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ ·EtOH	Verde	>295	29.42 (29.60)	4.14 (4.04)	30.35 (30.20)	10.07 (9.88)
[Ni(HPzAm4M)Cl ₂]	Verde	>295	23.77 (24.74)	2.94 (2.97)	23.31 (24.73)	10.74 (9.43)
[Ni(HPzAm4M)Br ₂]	Marrón verdoso	>295	19.82 (19.61)	2.55 (2.35)	19.54 (19.60)	7.14 (7.48)
[Pd(PzAm4M)Cl]	Granate	>295	23.90 (23.95)	2.60 (2.58)	23.16 (23.93)	9.13 (9.13)
[Zn(PzAm4M)(OAc)] ₂	Rojizo	>295	30.32 (32.40)	3.56 (3.62)	24.94 (25.19)	10.28 (9.61)
[Zn(HPzAm4M)Cl ₂]	Amarillo	262	24.72 (24.26)	2.94 (2.91)	23.73 (24.25)	9.05 (9.25)
[Zn(HPzAm4M)Br ₂]	Amarillo	254	19.78 (19.31)	2.35 (2.31)	19.05 (19.30)	7.49 (7.36)
[Zn(HPzAm4M)I ₂]	Amarillo	209	16.30 (15.88)	1.87 (1.90)	15.86 (15.87)	6.03 (6.06)
[Cd(PzAm4M)(OAc)] ₂ ·3H ₂ O	Amarillo	223	26.01 (26.51)	3.51 (3.71)	20.05 (20.61)	7.92 (7.86)
[Cd(HPzAm4M)Cl ₂]	Amarillo	229	21.34 (21.36)	2.64 (2.56)	20.94 (21.35)	8.19 (8.15)
[Cd(HPzAm4M)Br ₂]	Amarillo	227	17.54 (17.43)	2.09 (2.09)	17.17 (17.42)	6.73 (6.64)
[Cd(HPzAm4M)I ₂]	Amarillo	209	14.83 (14.58)	1.71 (1.75)	14.49 (14.58)	5.67 (5.56)
[Hg(HPzAm4M)Cl ₂]	Amarillo	168	17.58 (17.45)	2.18 (2.09)	17.06 (17.44)	5.92 (6.65)

*: entre paréntesis valores teóricos

TABLA 1.3: Análisis elemental y propiedades físicas de HPzAm4E y complejos

	COLOR	P.f.(°C)	%C*	%H*	%N*	%S*
HPzAm4E	Amarillo	180	42.35 (42.84)	5.35 (5.39)	37.14 (37.47)	14.45 (14.29)
[Ni(PzAm4E)(OAc)]	Marrón oscuro	240	35.19 (35.22)	4.16 (4.14)	24.06 (24.64)	9.02 (9.40)
[Ni(PzAm4E) ₂]	Rojizo	225	38.04 (38.04)	4.41 (4.39)	32.85 (33.27)	11.49 (12.69)
[Ni(HPzAm4E) ₂](ClO ₄) ₂ ·1.5H ₂ O	Verde	---	26.26 (26.21)	3.68 (3.71)	22.46 (22.92)	7.81 (8.75)
[Ni(HPzAm4E) ₂](NO ₃) ₂ ·1/2H ₂ O	Verde	>295	29.93 (30.01)	3.91 (3.94)	30.22 (30.63)	9.40 (10.01)
[Ni(HPzAm4E)Cl ₂]·1/2H ₂ O	Verde	>295	26.17 (26.48)	3.52 (3.61)	21.56 (23.16)	6.33 (8.83)
[Ni(HPzAm4E)Br ₂]·1/2H ₂ O	Verde	293	21.05 (21.27)	2.76 (2.90)	17.87 (18.60)	5.67 (7.10)
[Pd(PzAm4E)Cl]·1/2H ₂ O	Marrón rojizo	292	25.72 (25.68)	2.90 (3.23)	22.07 (22.46)	8.30 (8.57)
[Zn(PzAm4E)(OAc)] ₂	Naranja	>295	34.57 (34.54)	4.11 (4.06)	24.09 (24.17)	9.00 (9.22)
[Zn(HPzAm4ME)Cl ₂]	Amarillo	248	26.99 (26.65)	3.35 (3.55)	23.16 (23.31)	8.20 (8.89)
[Zn(HPzAm4E)Br ₂]	Amarillo	243	21.48 (21.38)	2.56 (2.69)	18.23 (18.70)	6.69 (7.13)
[Zn(PzAm4E)I ₂]	Amarillo	248	23.36 (23.12)	2.51 (2.67)	20.07 (20.22)	7.20 (7.71)
[Cd(PzAm4E)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O	Naranja	231	28.91 (29.10)	3.73 (3.91)	19.89 (20.36)	7.67 (7.77)
[Cd(HPzAm4E)Cl ₂]	Amarillo	226	23.24 (23.57)	2.89 (2.97)	20.15 (20.62)	7.58 (7.87)
[Cd(HPzAm4E)Br ₂]	Amarillo	235	19.57 (19.35)	2.35 (2.44)	16.91 (16.93)	6.46 (6.46)
[Cd(HPzAm4E)I ₂]	Amarillo	218	16.92 (16.27)	2.01 (2.05)	14.69 (14.23)	5.55 (5.43)
[Hg(HPzAm4E)Cl ₂]	Amarillo	195	19.48 (19.38)	2.37 (2.44)	16.80 (16.95)	6.30 (6.47)
[Hg(HPzAm4E)Br ₂]	Amarillo	185	16.89 (16.43)	2.03 (2.07)	14.34 (14.37)	5.42 (5.48)

*: entre paréntesis valores teóricos

TABLA 1.4: Análisis elemental y propiedades físicas de HPzAm4DM y complejos

	COLOR	P.f.(°C)	%C*	%H*	%N*	%S*
HPzAm4DM	Amarillo	152	42.91 (42.84)	5.53 (5.39)	37.43 (37.47)	14.23 (14.29)
[Ni(HPzAm4DM) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Verde	---	26.75 (25.89)	3.87 (3.80)	22.23 (22.65)	8.45 (8.64)
[Ni(HPzAm4DM) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	Verde	164	29.91 (29.60)	3.92 (4.04)	29.58 (30.20)	9.88 (9.88)
[Ni(HPzAm4DM)Cl ₂]	Verde	258	27.66 (27.15)	3.26 (3.42)	23.79 (23.75)	8.15 (9.06)
[Ni(HPzAm4DM)Br]Br	Verde oscuro	>295	22.97 (21.70)	2.82 (2.73)	18.70 (18.98)	7.23 (7.24)
[Pd(PzAm4DM)Cl]	Granate	>295	26.16 (26.31)	2.98 (3.04)	22.48 (23.02)	8.45 (8.78)
[Zn(PzAm4DM)(OAc) ₂ ·EtOH]	Granate	230	35.52 (35.64)	4.59 (4.62)	22.48 (22.67)	8.60 (8.65)
[Zn(HPzAm4DM)Cl ₂]	Amarillo	234	26.96 (26.65)	3.22 (3.35)	23.05 (23.31)	8.38 (8.89)
[Zn(HPzAm4DM)Br ₂]	Amarillo	229	21.67 (21.38)	2.72 (2.69)	18.51 (18.70)	6.74 (7.13)
[Zn(HPzAm4DM)I ₂]	Amarillo	230	17.80 (17.68)	2.15 (2.23)	15.33 (15.46)	5.91 (5.90)
[Cd(PzAm4DM)(OAc) ₂]	Naranja	>295	30.48 (30.43)	3.55 (3.57)	21.07 (21.29)	7.88 (8.12)
[Cd(HPzAm4DM)Cl ₂]	Amarillo	235	23.60 (23.57)	2.95 (2.97)	20.24 (20.62)	8.22 (7.87)
[Cd(HPzAm4DM)Br ₂]	Amarillo	222	19.38 (19.35)	2.35 (2.44)	16.45 (16.93)	6.21 (6.46)
[Cd(HPzAm4DM)I ₂]	Amarillo	208	16.57 (16.27)	2.05 (2.05)	14.27 (14.23)	5.45 (5.43)
[Hg(HPzAm4DM)Cl ₂]	Amarillo	180	19.39 (19.38)	2.29 (2.44)	16.51 (16.95)	6.44 (6.47)
[Hg(HPzAm4DM)Br ₂]	Amarillo	175	16.61 (16.43)	1.84 (2.07)	14.06 (14.37)	5.44 (5.48)
[Hg(HPzAm4DM)I ₂]	Amarillo	159	14.52 (14.16)	1.63 (1.78)	12.25 (12.38)	4.76 (4.72)

*: entre paréntesis valores teóricos

TABLA 1.5: Análisis elemental y propiedades físicas de HPzAm4Pip y complejos

	COLOR	P.f.(°C)	%C*	%H*	%N*	%S*
HPzAm4Pip	Naranja	145	49.91 (49.98)	6.10 (6.10)	32.05 (31.79)	12.19 (12.13)
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Verde	---	33.03 (32.13)	4.65 (4.41)	19.75 (20.44)	7.36 (7.80)
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](NO ₃) ₂ ·1.5H ₂ O	Verde	200	36.55 (35.78)	4.82 (4.78)	26.15 (26.56)	8.42 (8.68)
[Ni(HPzAm4Pip)Cl]Cl	Marrón	285	33.45 (33.54)	4.06 (4.09)	21.30 (21.33)	7.34 (8.14)
[Ni(HPzAm4Pip)Br]Br	Marrón	295	27.52 (27.36)	3.29 (3.34)	17.27 (17.41)	6.74 (6.64)
Pd(PzAm4Pip)Cl]	Granate	>295	31.29 (32.61)	3.51 (3.73)	20.38 (20.74)	7.60 (7.91)
[Zn(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	Naranja	248	40.20 (40.27)	4.70 (4.68)	21.88 (21.67)	8.47 (8.27)
[Zn(HPzAm4Pip)Cl ₂]	Amarillo	201	33.19 (32.98)	4.20 (4.03)	20.68 (20.98)	7.77 (8.00)
[Zn(HPzAm4Pip)Br ₂]	Amarillo	216	27.74 (26.99)	3.50 (3.29)	17.00 (17.17)	6.57 (6.55)
[Cd(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	Naranja	>295	36.72 (35.91)	4.46 (4.17)	18.92 (19.33)	6.92 (7.37)
[Cd(HPzAm4Pip)Cl ₂]	Amarillo	201	29.93 (29.51)	3.78 (3.60)	19.13 (18.77)	6.92 (7.16)
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂]	Amarillo	193	25.25 (24.62)	3.22 (3.01)	15.81 (15.66)	5.76 (5.98)
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂]	Amarillo	198	21.58 (20.95)	2.49 (2.56)	13.54 (13.33)	4.83 (5.08)
[Hg(HPzAm4Pip)Cl ₂]	Amarillo	158	24.82 (24.66)	2.98 (3.01)	15.81 (15.68)	5.92 (5.98)
[Hg(HPzAm4Pip)Br ₂]	Amarillo	151	21.53 (21.15)	2.47 (2.58)	13.60 (13.45)	5.14 (5.13)
[Hg(HPzAm4Pip)I ₂]	Amarillo	151	18.84 (18.38)	1.93 (2.24)	12.05 (11.69)	4.19 (4.46)

*: entre paréntesis valores teóricos

TABLA 1.6: Análisis elemental y propiedades físicas de HPzAm4Hexim y complejos

	COLOR	P.f.(°C)	%C*	%H*	%N*	%S*
HPzAm4Hexim	R rojo	162	50.98 (51.78)	6.44 (6.52)	30.32 (30.19)	11.27 (11.52)
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	Verde	---	33.72 (34.63)	4.50 (4.60)	19.63 (20.19)	7.27 (7.70)
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	Verde	165	37.78 (37.17)	5.07 (5.20)	25.01 (25.29)	7.59 (8.27)
[Ni(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	Marrón	>295	35.05 (35.33)	4.58 (4.45)	20.52 (20.60)	7.23 (7.86)
[Pd(PzAm4Hexim)Cl]	Granate-marrón	>295	32.91 (34.38)	3.76 (4.09)	19.80 (20.05)	6.88 (7.65)
[Zn(PzAm4Hexim)(OAc) ₂]	Rojizo	201	41.78 (41.85)	5.19 (5.02)	21.92 (20.92)	7.58 (7.98)
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	Amarillo	217	34.62 (34.76)	4.47 (4.38)	20.36 (20.27)	7.53 (7.73)
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]	Amarillo	212	28.98 (28.62)	3.46 (3.60)	16.33 (16.69)	5.77 (6.37)
[Zn(HPzAm4Hexim)I ₂]	Amarillo	215	24.31 (24.12)	3.22 (3.04)	13.86 (14.06)	5.53 (5.37)
[Cd(PzAm4Hexim)(OAc) ₂ ·H ₂ O]	Amarillo anaranjado	221	36.41 (36.73)	4.58 (4.62)	18.79 (18.36)	6.65 (7.00)
[Cd(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	Amarillo	235	30.85 (31.22)	3.75 (3.93)	17.68 (18.20)	7.22 (6.94)
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂]	Amarillo	192	26.34 (26.18)	3.37 (3.30)	15.21 (15.26)	5.43 (5.82)
[Cd(HPzAm4Hexim)I ₂]	Amarillo	201	23.10 (22.36)	2.79 (2.81)	13.26 (13.04)	4.81 (4.97)
[Hg(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	Amarillo	192	26.03 (26.21)	3.25 (3.30)	15.28 (15.28)	6.01 (5.83)
[Hg(HPzAm4Hexim)Br ₂]	Amarillo	125	22.34 (22.56)	2.69 (2.84)	13.16 (13.16)	5.06 (5.02)
[Hg(HPzAm4Hexim)I ₂]	Amarillo	136	20.01 (19.67)	2.32 (2.48)	11.73 (11.47)	3.99 (4.38)

*: entre paréntesis valores teóricos

2. Solubilidades

La solubilidad de una especie química depende fundamentalmente de su naturaleza y de la constante dieléctrica del disolvente. Por ello, hemos seleccionado una serie de disolventes de diferente polaridad y distintas constantes dieléctricas, que van desde disolventes poco polares y con baja constante dieléctrica como éter de petróleo, cloroformo o tolueno hasta otros polares como agua o con gran capacidad coordinante como DMF y DMSO.

En las Tablas 2.1 a 2.6 se indican los resultados obtenidos.

A la vista de los resultados obtenidos, podemos deducir que, en general, los compuestos obtenidos son más solubles en los disolventes más polares. Los complejos más solubles en agua son los derivados de Ni(II), sobre todo los obtenidos por reacción con perclorato o nitrato de níquel, como cabe esperar debido a su naturaleza iónica.

Cabe también destacar el hecho de que todos los compuestos obtenidos son solubles en DMSO y DMF.

TABLA 2.1: Solubilidades de HPzAm4DH y complejos

	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	DMF	DMSO	EtOH	Éter de petróleo	MeOH	Tolueno
HPzAm4DH	S	S	PS	S	S	S	PS	PS	PS	S
[Ni(PzAm4DH) ₂].2H ₂ O	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂	S	S	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4DH) ₂](NO ₃) ₂ .2H ₂ O	S	S	S	PS	S	S	PS	PS	S P	S
[Ni(HPzAm4DH)Cl ₂].0.25H ₂ O	S	S	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4DH)Br ₂].0.25H ₂ O	PS	PS	S	I	S	S	PS	I	PS	I
[Pd(PzAm4DH)Cl]	PS	PS	PS	I	S	S	PS	I	PS	I
[Pt(PzAm4DH)Cl].1.5H ₂ O	PS	PS	I	I	S	S	PS	I	PS	I
[Zn(PzAm4DH)(OAc)] ₂ .2H ₂ O	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	I	PS	I
[Zn(HPzAm4DH)Cl ₂]	I	PS	I	PS	S	S	PS	I	PS	I
[Zn(HPzAm4DH)Br ₂]	PS	PS	I	PS	S	S	PS	I	PS	I
[Zn(HPzAm4DH)I ₂]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	I	PS	I
[Cd(PzAm4DH)(OAc)] ₂	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Cd(HPzAm4DH)Cl ₂]	I	PS	PS	I	S	S	PS	I	PS	I
[Cd(HPzAm4DH)Br ₂]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	I	PS	I
[Cd(HPzAm4DH)I ₂]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	I	PS	I
[Hg(HPzAm4DH)Cl ₂]	PS	PS	I	I	S	S	PS	I	PS	I
[Hg(HPzAm4DH)Br ₂]	PS	PS	I	I	S	S	PS	I	PS	I
[Hg(HPzAm4DH)I ₂]	PS	PS	I	PS	S	S	PS	I	PS	PS

S = Soluble PS = Parcialmente soluble I = insoluble

TABLA 2.2: Solubilidades de HPzAm4M y complejos

	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	DMF	DMSO	EtOH	Éter de petróleo	MeOH	Tolueno
HPzAm4M	S	S	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Ni(PzAm4M)(OAc)]·H ₂ O	PS	PS	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4M) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	S	S	S	I	S	S	S	I	S	PS
[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ ·EtOH	S	S	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4M)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4M)Br ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Pd(PzAm4M)Cl]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Zn(PzAm4M)(OAc)] ₂	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Zn(HPzAm4M)Cl ₂]	PS	PS	S	I	S	S	PS	I	PS	PS
[Zn(HPzAm4M)Br ₂]	PS	PS	S	I	S	S	PS	I	PS	PS
[Zn(HPzAm4M)I ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Cd(PzAm4M)(OAc)] ₂ ·3H ₂ O	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Cd(HPzAm4M)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Cd(HPzAm4M)Br ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Cd(HPzAm4M)I ₂]	S	S	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Hg(HPzAm4M)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	S	PS	S	PS

S = Soluble PS = Parcialmente soluble I = insoluble

TABLA 2.3: Solubilidades de HPzAm4E y complejos

	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	DMF	DMSO	EtOH	Éter de petróleo	MeOH	Tolueno
HPzAm4E	S	S	PS	S	S	S	PS	PS	PS	PS
[Ni(PzAm4E)(OAc)]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Ni(PzAm4E) ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Ni(HPzAm4E) ₂](ClO ₄) ₂ ·1.5H ₂ O	S	S	S	I	S	S	S	I	S	I
[Ni(HPzAm4E) ₂](NO ₃) ₂ ·1/2H ₂ O	S	S	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4E)Cl ₂]·1/2H ₂ O	PS	PS	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4E)Br ₂]·1/2H ₂ O	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Pd(PzAm4E)Cl]·1/2H ₂ O	S	S	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Zn(PzAm4E)(OAc)] ₂	S	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	S
[Zn(HPzAm4E)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Zn(HPzAm4E)Br ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Zn(PzAm4E)I] ₂	PS	PS	PS	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Cd(PzAm4E)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O	PS	I	S	PS	S	S	PS	I	S	PS
[Cd(HPzAm4E)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Cd(HPzAm4E)Br ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Cd(HPzAm4E)I ₂]	S	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Hg(HPzAm4E)Cl ₂]	S	PS	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Hg(HPzAm4E)Br ₂]	S	S	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS

S = Soluble PS = Parcialmente soluble I = insoluble

TABLA 2.4: Solubilidades de HPzAm4DM y complejos

	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	DMF	DMSO	EtOH	Éter de petróleo	MeOH	Tolueno
HPzAm4DM	S	S	PS	S	S	S	S	S	S	PS
[Ni(HPzAm4DM) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	S	S	S	S	S	S	S	PS	S	S
[Ni(HPzAm4DM) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	S	S	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4DM)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	I	S	PS
[Ni(HPzAm4DM)Br][Br]	S	S	S	S	S	S	S	PS	S	S
[Pd(PzAm4DM)Cl]	S	S	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Zn(PzAm4DM)(OAc)] ₂ ·EtOH	PS	S	S	S	S	S	PS	PS	S	PS
[Zn(HPzAm4DM)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Zn(HPzAm4DM)Br ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Zn(HPzAm4DM)I ₂]	PS	S	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Cd(PzAm4DM)(OAc)] ₂	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	I	PS	PS
[Cd(HPzAm4DM)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Cd(HPzAm4DM)Br ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Cd(HPzAm4DM)I ₂]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Hg(HPzAm4DM)Cl ₂]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Hg(HPzAm4DM)Br ₂]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Hg(HPzAm4DM)I ₂]	S	S	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS

S = Soluble PS = Parcialmente soluble I = insoluble

TABLA 2.5: Solubilidades de HPzAm4Pip y complejos

	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	DMF	DMSO	EtOH	Éter de petróleo	MeOH	Tolueno
HPzAm4Pip	S	S	S	S	S	S	S	PS	S	S
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	S	S	S	PS	S	S	S	PS	S	S
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](NO ₃) ₂ ·1.5H ₂ O	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Ni(HPzAm4Pip)Cl]Cl	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4Pip)Br]Br	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Pd(PzAm4Pip)Cl]	S	S	PS	S	S	S	PS	PS	S	PS
[Zn(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Zn(HPzAm4Pip)Cl ₂]	PS	S	S	PS	S	S	S	I	S	PS
[Zn(HPzAm4Pip)Br ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Cd(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	I	PS	PS
[Cd(HPzAm4Pip)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	S	PS	S	S
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂]	S	S	PS	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Hg(HPzAm4Pip)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Hg(HPzAm4Pip)Br ₂]	S	PS	PS	PS	S	S	PS	PS	S	S
[Hg(HPzAm4Pip)I ₂]	S	PS	PS	S	S	S	PS	PS	PS	S

S = Soluble PS = Parcialmente soluble I = insoluble

TABLA 2.6: Solubilidades de HPzAm4Hexim y complejos

	Acetona	Acetonitrilo	Agua	Cloroformo	DMF	DMSO	EtOH	Éter de petróleo	MeOH	Tolueno
HPzAm4Hexim	S	S	PS	S	S	S	S	PS	PS	PS
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	S	S	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	PS	S	S	S	S	S	S	PS	S	PS
[Ni(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	I	S	PS
[Pd(PzAm4Hexim)Cl]	S	S	PS	PS	S	S	PS	PS	PS	PS
[Zn(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂	S	S	PS	S	S	S	PS	PS	S	S
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	I	S	PS
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	I	S	I
[Zn(HPzAm4Hexim)I ₂]	S	S	S	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂ ·H ₂ O	PS	PS	PS	S	S	S	PS	I	S	PS
[Cd(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	PS	PS	S	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂]	S	S	PS	PS	S	S	PS	I	S	I
[Cd(HPzAm4Hexim)I ₂]	S	S	PS	PS	S	S	PS	I	S	PS
[Hg(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	PS	PS	PS	PS	S	S	PS	PS	S	PS
[Hg(HPzAm4Hexim)Br ₂]	S	S	PS	PS	S	S	S	PS	S	PS
[Hg(HPzAm4Hexim)I ₂]	S	S	PS	S	S	S		PS	S	PS

S = Soluble PS = Parcialmente soluble I = insoluble

3. Espectrometría de masas

3.1. Impacto electrónico

Es una técnica de ionización *dura* debido a que las muestras deben estar en fase gas y por lo que requiere alto vacío y temperaturas altas en la fuente de ionización. Por ello, la energía que se comunica a la molécula para ionizarla y fragmentarla es muy elevada. Esta energía es consecuencia de la interacción de los electrones emitidos por un filamento de metal incandescente calentado eléctricamente con las moléculas presentes en la muestra. La cámara de ionización se mantiene a bajas presiones para minimizar las colisiones ion-molécula⁽¹⁾.

Se utilizó la técnica de *impacto electrónico* con los ligandos sintetizados, porque es muy apropiada cuando se trabaja con compuestos apolares de volatilidad alta, de peso molecular bajo y que presentan una alta estabilidad térmica, como se demostró en otros trabajos de nuestro Grupo de Investigación⁽²⁻⁷⁾.

Las señales más significativas se recogen en las Tablas 3.1 a 3.6. La fragmentación de los ligandos se presenta en las Fig. 3.1 a 3.6 y el esquema es similar al encontrado en otras tiosemicarbazonas⁽²⁻⁷⁾. De los esquemas de fragmentación propuestos puede deducirse lo siguiente:

1. En la mayoría de los espectros, se observa el pico correspondiente al ion molecular, excepto en HPzAm4Pip. Además, dicho pico tiene una elevada intensidad, a excepción de lo que ocurre en HPzAm4DM y HPzAm4Pip, lo que nos sugiere una elevada estabilidad de los ligandos.
2. Las tiosemicarbazonas sintetizadas presentan un esquema de fragmentación similar, siendo común la pérdida de distintos grupos como un átomo de azufre, un NH₂ o los sustituyentes unidos directamente al N(4).
3. La especie correspondiente a la cianopirazina protonada parece que posee una gran estabilidad, ya que está presente en todos los espectros de masas con una elevada intensidad. Lo mismo sucede con la correspondiente al anillo de pirazina, excepto para el HPzAm4DM. La aparición de estas intensas señales no es sorprendente, pues en ligandos análogos derivados de la cianopiridina⁽³⁾ ocurre algo similar. Por lo tanto, puede deducirse que la parte procedente de la cianopirazina de partida es más estable que la que procede de la tiosemicarbazida, que se desprende con mayor facilidad en el proceso de fragmentación de los ligandos.

**TABLA 3.1: Señales más significativas en el espectro de masas
(Impacto Electrónico) de HPzAm4DH**

Señal (m/z)	A.R* (%)	Asignación
196	100	C ₆ H ₈ N ₆ S
179	99	C ₆ H ₅ N ₅ S
163	100	C ₆ H ₃ N ₄ S
137	13	C ₅ H ₇ N ₅
123	15	C ₅ H ₇ N ₄
106	100	C ₅ H ₄ N ₃
79	91	C ₄ H ₃ N ₂
60	83	CH ₂ NS

A.R: abundancia relativa

**: intensidad relativa respecto al pico base*

**TABLA 3.2: Señales más significativas en el espectro de masas
(Impacto Electrónico) de HPzAm4M**

Señal (m/z)	A.R* (%)	Asignación
210	100	C ₇ H ₁₀ N ₆ S
193	67	C ₇ H ₇ N ₅ S
179	45	C ₆ H ₅ N ₅ S
177	81	C ₇ H ₉ N ₆
160	18	C ₇ H ₆ N ₅
137	13	C ₅ H ₇ N ₅
123	24	C ₅ H ₇ N ₄
106	82	C ₅ H ₄ N ₃
80	60	C ₄ H ₄ N ₂
74	80	C ₂ H ₄ NS
60	20	CH ₂ NS

A.R: abundancia relativa

**: intensidad relativa respecto al pico base*

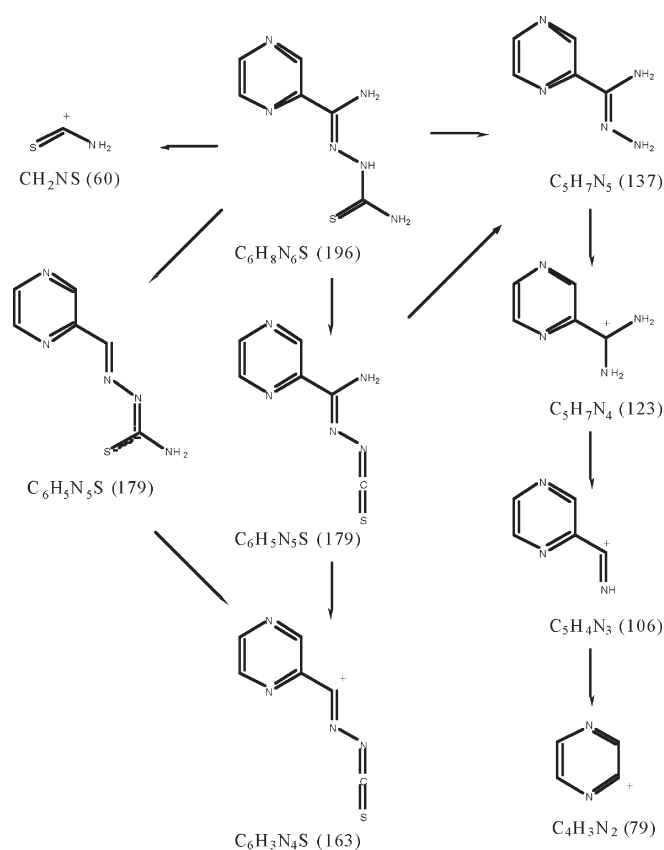


Fig. 3.1: Propuesta de fragmentación de HPzAm4DH

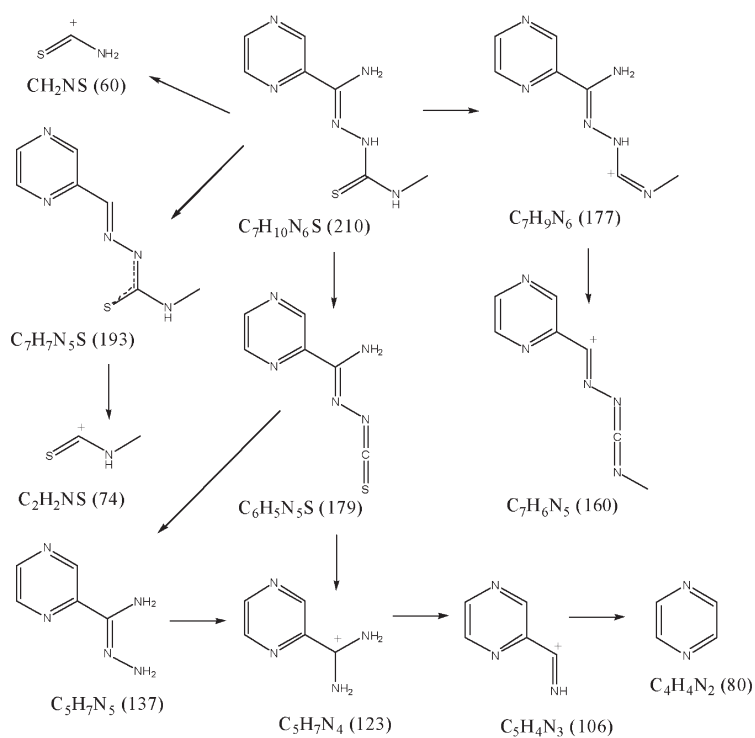


Fig. 3.2: Propuesta de fragmentación de HPzAm4M

**TABLA 3.3: Señales más significativas en el espectro de masas
(Impacto Electrónico) de HPzAm4E**

Señal (m/z)	A.R* (%)	Asignación
224	93	$C_8H_{12}N_6S$
207	39	$C_8H_9N_5S$
191	24	$C_8H_{11}N_6$
179	13	$C_6H_5N_5S$
174	7	$C_8H_8N_5$
123	100	$C_5H_7N_4$
106	87	$C_5H_4N_3$
103	13	$C_2H_5N_3S$
88	20	C_3H_6NS
79	52	$C_4H_3N_2$
69	12	$C_2H_3N_3$
60	91	CH_2NS
52	69	C_2N_2

A.R: abundancia relativa

**: intensidad relativa respecto al pico base*

**TABLA 3.4: Señales más significativas en el espectro de masas
(Impacto Electrónico) de HPzAm4DM**

Señal (m/z)	A.R* (%)	Asignación
224.2	62.01	$C_8H_{12}N_6S$
207.2	100	$C_8H_9N_5S$
191.2	31.32	$C_8H_{11}N_6$
179.1	42.82	$C_6H_5N_5S$
106.05	23.67	$C_5H_4N_3$
88.00	26.13	C_3H_6NS

A.R: abundancia relativa

**: intensidad relativa respecto al pico base*

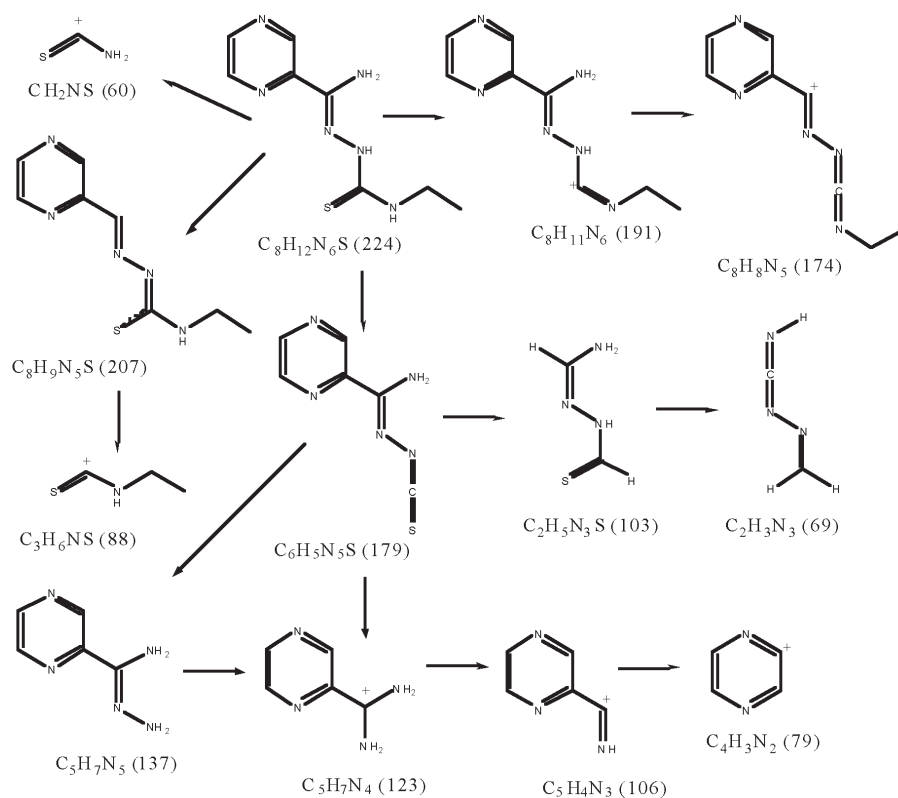


Fig. 3.3: Propuesta de fragmentación de HPzAm4E

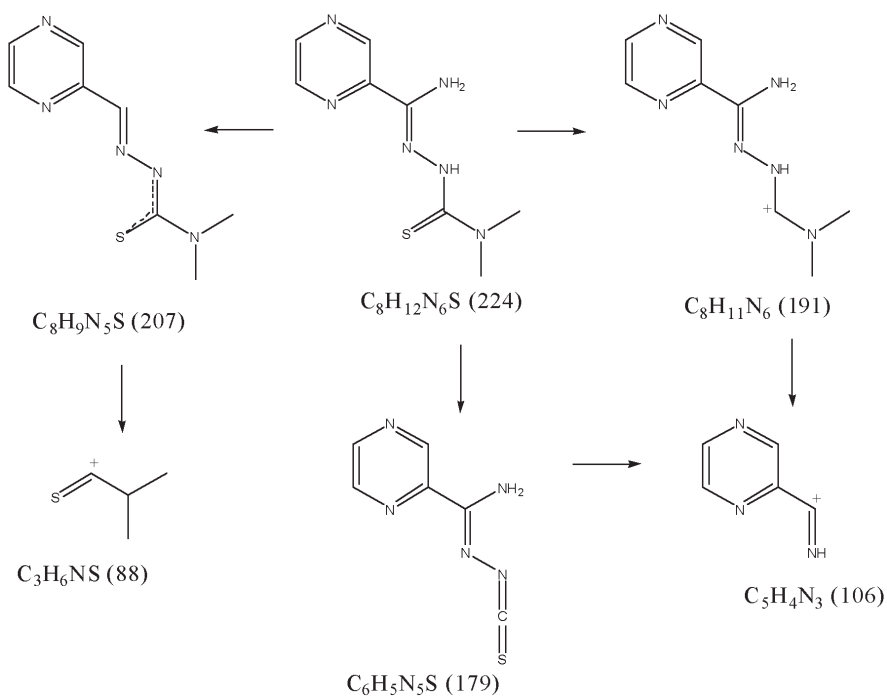


Fig. 3.4: Propuesta de fragmentación de HAm4DM

**TABLA 3.5: Señales más significativas en el espectro de masas
(Impacto Electrónico) de HPzAm4Pip**

Señal (m/z)	A.R* (%)	Asignación
264	---	C ₁₁ H ₁₆ N ₆ S
247	1.85	C ₁₁ H ₁₃ N ₅ S
179	98.8	C ₆ H ₅ N ₅ S
151	9.31	C ₆ H ₉ N ₅
128	12.7	C ₆ H ₁₀ NS
124	27.5	C ₅ H ₈ N ₄
106	100.0	C ₅ H ₄ N ₃
84	19.4	C ₅ H ₁₀ N
79	32.0	C ₄ H ₃ N ₂
70	13.6	C ₂ H ₄ N ₃
59	22.2	CHNS
52	31.6	C ₂ N ₂

A.R: abundancia relativa

**: intensidad relativa respecto al pico base*

**TABLA 3.6: Señales más significativas en el espectro de masas
(Impacto Electrónico) de HPzAm4Hexim**

Señal (m/z)	A.R* (%)	Asignación
278.25	100	C ₁₂ H ₁₈ N ₆ S
261.20	97.65	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ S
245.25	21.82	C ₁₂ H ₁₇ N ₆
179.15	74.35	C ₆ H ₅ N ₅ S
142.15	20.14	C ₇ H ₁₂ NS
123.15	56.73	C ₅ H ₇ N ₄
106.05	19.65	C ₅ H ₄ N ₃
98.10	20.15	C ₆ H ₁₂ N
79.10	32.04	C ₄ H ₃ N ₂

A.R: abundancia relativa

**: intensidad relativa respecto al pico base*

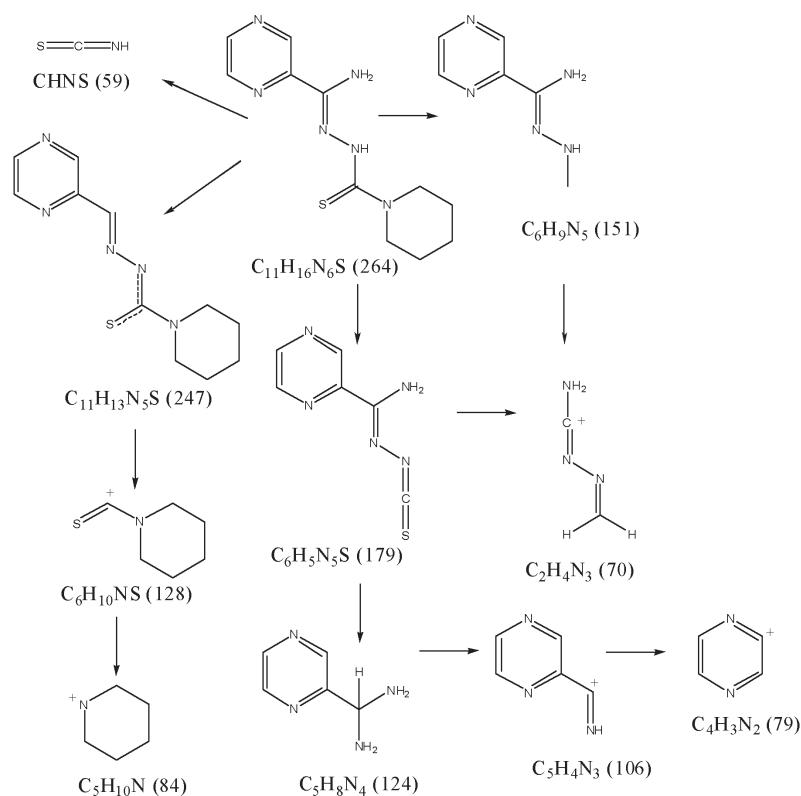


Fig. 3.5: Propuesta de fragmentación de HPzAm4Pip

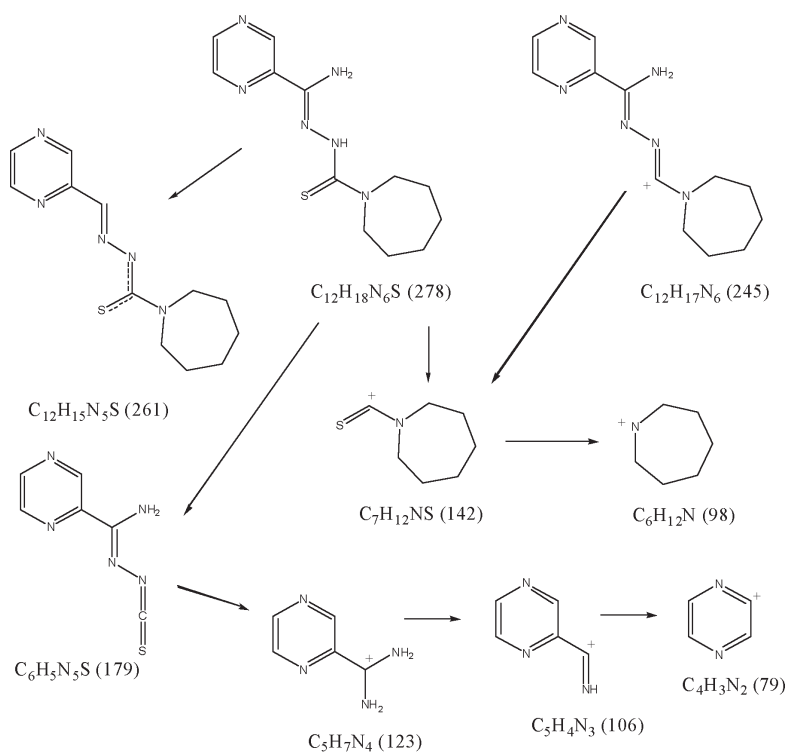


Fig. 3.6: Propuesta de fragmentación de HPzAm4Hexim

3.2. FAB

Es una técnica de las denominadas *blandas* o *suaves* que se utilizó en los complejos metálicos, siendo muy útil en el análisis de muchos compuestos de coordinación, especialmente recomendada para moléculas polares de alto peso molecular que no sean volátiles y que no tengan una gran estabilidad térmica^(1,8).

Esta técnica se basa en el bombardeo de una mezcla constituida por una matriz (disolvente polar de alta viscosidad y bajo punto de ebullición) y el analito con un haz de partículas (gas neutro inerte como Ar o Xe), con el objeto de provocar la ionización de la muestra a analizar. En los complejos sintetizados en el presente trabajo se empleó alcohol 3-nitrobencílico (MNBA) y como disolvente DMSO, si bien en ocasiones las muestras se disolvieron directamente en la matriz.

Los picos de la matriz aparecen en el espectro del complejo, al igual que otros fragmentos correspondientes a la asociación entre la matriz y la muestra o el disolvente y la muestra. Todos estos picos no debidos directamente al analito no se tienen en cuenta.

En las Tablas 3.7 a 3.12 se recogen las especies más significativas cuya asignación ha sido confirmada por simulación aplicando el programa *IsoPro 3.0*⁽⁹⁾.

El proceso de fragmentación, en lo esencial, es similar al que presentan otros complejos metálicos sometidos a esta técnica^(2-7,10-12).

Aunque el pico del ion molecular $[MLX_2]^+$ sólo se ha observado en el complejo $[Zn(HPzAm4E)Br_2]$, hay diversos picos significativos que corresponden a uniones metal-ligando en los complejos metálicos pentacoordinados ($[M(HL)X_2]$), como son los originados por los fragmentos $[ML_2]^+$, $[MLX]^+$ y $[ML]^+$, donde M representa el metal, L el ligando y X el anión presentes en la molécula. Las especies originadas por la fragmentación implican la unión o pérdida de algunos átomos de hidrógeno en dichos fragmentos.

La presencia de los mencionados fragmentos nos induce a pensar que la ruptura de la molécula en los complejos de tipo $[M(HL)X_2]$ probablemente ocurre con un primer desprendimiento de un átomo de halógeno, obteniéndose la especie $[MLX]^+$, y la posterior pérdida del otro átomo de halógeno^(2-7,10-12), originándose la especie $[ML]^+$.

En compuestos de Ni(II) en los que el metal está octaédricamente coordinado, unido a dos moléculas de tiosemicarbazona, se observa la señal correspondiente al fragmento $[ML_2]^+$ con una elevada intensidad, originando frecuentemente el pico más intenso^(3,4), lo que parece que confirma la existencia de dos moléculas de ligando coordinando al metal en el complejo de partida. Aunque esta señal debida a $[ML_2]^+$ también está presente en otros complejos donde el átomo metálico no está unido a dos moléculas de tiosemicarbazona en el compuesto de partida, su intensidad es mucho menor respecto a los complejos de Ni(II) citados anteriormente. En el caso de los complejos $[M(HL)X_2]$, suponemos que la existencia en el espectro de masas de la especie $[ML_2]^+$ se da como consecuencia de una asociación^(3,7,11,12), por la pérdida de dos átomos de halógeno y una

posterior unión con otra molécula de ligando, pasando así de un índice de coordinación cinco a uno superior, tal como sucede en diversos complejos cristalinos resueltos por difracción de rayos X. Sin embargo, esta asociación no se observa en los complejos de paladio(II) debido a que tiende a una geometría de coordinación plano-cuadrada y un número de coordinación superior es poco favorable para dicho metal.

En los espectros de masas de los complejos se observan también fragmentos que corresponden al ligando protonado y a especies derivadas de la fragmentación de las propias tiosemicarbazonas, que no los discutimos en este apartado por estar más interesados en la identificación de fragmentos que indiquen la unión entre el metal y los ligandos que lo coordinan.

En algunos espectros de masas de complejos obtenidos por reacción de las tiosemicarbazonas con acetatos de Ni(II), Zn(II) y Cd(II) observamos también señales que parecen corresponder a uniones $[MLX]^+$, donde X sería el acetato, lo que parece confirmar la unión del grupo acetato al metal en el compuesto de partida⁽³⁻⁶⁾.

Finalmente, cabe destacar la existencia de otros picos, a mayor relación masa/carga que los que corresponderían al ion molecular, y que se asignan a especies del tipo $[M_2L_2]^+$, $[M_2L_3]^+$, $[ML_2X]^+$, $[ML_3X]^+$, $[M_2LX_2]^+$, $[M_2L_2X]^+$, $[M_2L_2X_3]^+$, que surgen por asociaciones de los grupos presentes en el complejo de partida^(3,4,7).

TABLA 3.7: Señales más significativas de los espectros de masas (FAB) para los complejos con HPzAm4DH

Complejo	MLX ₂ (%)	MLX (%)	ML (%)	ML ₂ (%)	OTROS
[Ni(PzAm4DH) ₂] \cdot 2H ₂ O			252.9 (65.6)	447.9 (43.6)	Ni ₂ L ₃ (700.8)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂			253.0 (58.6)	449.0 (100)	Ni ₂ L ₃ (701.0)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](NO ₃) ₂ \cdot 2H ₂ O			253.0 (8.88)	449.0 (13.4)	
[Ni(HPzAm4DH)Cl ₂] \cdot 0.25H ₂ O		289.0 (16.8)	252.9 (8.33)	448.9 (6.74)	
[Ni(HPzAm4DH)Br ₂] \cdot 0.25H ₂ O		334.9 (13.9)	253.0 (13.1)	449.0 (11.1)	
[Pd(PzAm4DH)Cl]		338.3 (5.26)			
[Pt(PzAm4DH)Cl] \cdot 1.5H ₂ O		425.9 (3.56)	389.9 (3.36)	586.0 (3.00)	
[Zn(PzAm4DH)(OAc)] ₂ \cdot 2H ₂ O			259.1 (2.56)		
[Zn(HPzAm4DH)Cl ₂]		294.9 (8.94)	259.0 (11.7)	455.0 (6.17)	
[Zn(HPzAm4DH)Br ₂]		340.9 (9.38)	259.0 (7.12)	455.0 (3.92)	
[Zn(HPzAm4DH)I ₂]		386.9 (10.3)	259.0 (10.9)	455.1 (5.51)	
[Cd(PzAm4DH)(OAc)] ₂			309.0 (3.58)	503.8 (2.30)	Cd ₂ L ₃ (810.6)
[Cd(HPzAm4DH)Cl ₂]			309.1 (3.67)		
[Cd(HPzAm4DH)Br ₂]		388.8 (8.85)	309.0 (3.77)		
[Cd(HPzAm4DH)I ₂]		437.0 (22.3)	309.0 (5.95)	505.1 (3.15)	
[Hg(HPzAm4DH)Cl ₂]		433.0 (4.08)			
[Hg(HPzAm4DH)Br ₂]		476.9 (5.08)			
[Hg(HPzAm4DH)I ₂]		524.9 (4.19)			

TABLA 3.8: Señales más significativas de los espectros de masas (FAB) para los complejos con HPzAm4M

Complejo	MLX ₂ (%)	MLX (%)	ML (%)	ML ₂ (%)	OTROS
[Ni(PzAm4M)(OAc)]·H ₂ O		326.9 (2.18)	266.9 (12.9)		
[Ni(HPzAm4M) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O			267.0 (67.2)	477.1 (100)	Ni ₂ L ₃ (743.0)
[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ ·EtOH			266.9 (47.4)	476.9 (91.4)	Ni ₂ L ₃ (742.8)
[Ni(HPzAm4M)Cl ₂]		302.9 (1.53)	266.9 (3.41)	476.9 (5.14)	
[Ni(HPzAm4M)Br ₂]		348.8 (1.87)	266.9 (2.16)	477.0 (2.13)	
[Pd(PzAm4M)Cl]		351.1 (0.55)	315.0 (0.58)		
[Zn(PzAm4M)(OAc)] ₂			273.0 (8.00)		
[Zn(HPzAm4M)Cl ₂]		309.0 (3.39)	273.0 (3.71)		
[Zn(HPzAm4M)Br ₂]		354.8 (8.30)	273.0 (5.44)	483.0 (3.95)	
[Zn(HPzAm4M)I ₂]		401.0 (49.0)	273.1 (39.9)	483.2 (29.8)	ZnL ₂ X (613.1)
[Cd(PzAm4M)(OAc)] ₂ ·3H ₂ O			322.9 (3.62)		
[Cd(HPzAm4M)Cl ₂]		—	—		
[Cd(HPzAm4M)Br ₂]		402.8 (10.8)			
[Cd(HPzAm4M)I ₂]		450.8 (21.8)	322.9 (4.12)	533.0 (3.32)	CdL ₂ X (660.9)
[Hg(HPzAm4M)Cl ₂]		447.1 (4.42)		621.2 (2.41)	

TABLA 3.9: Señales más significativas de los espectros de masas (FAB) para los complejos con HPzAm4E

Complejo	MLX ₂ (%)	MLX (%)	ML (%)	ML ₂ (%)	OTROS
[Ni(PzAm4E)(OAc)]		340.9 (4.06)	280.9 (71.2)		Ni ₂ L ₃ (784.9) Ni ₂ L ₂ (561.9)
[Ni(PzAm4E) ₂]			281.1 (28.3)	504.2 (61.9)	Ni ₂ L ₃ (785.3)
[Ni(HPzAm4E) ₂](ClO ₄) ₂ ·1.5H ₂ O			280.9 (7.57)	504.9 (23.9)	
[Ni(HPzAm4E) ₂](NO ₃) ₂ ·1/2H ₂ O			280.9 (35.3)	505.0 (100)	Ni ₂ L ₃ (784.9)
[Ni(HPzAm4E)Cl ₂]·1/2H ₂ O		316.9 (4.54)	281.0 (6.36)	505.0 (6.07)	
[Ni(HPzAm4E)Br ₂]·1/2H ₂ O		362.9 (13.2)	280.9 (10.6)	505.0 (5.06)	
[Pd(PzAm4E)Cl]·1/2H ₂ O		365.8 (3.24)	328.9 (4.29)		
[Zn(PzAm4E)(OAc)] ₂			287.0 (17.9)	511.2 (1.83)	Zn ₂ L ₃ (801.2) Zn ₂ L ₂ X (636.2)
[Zn(HPzAm4E)Cl ₂]		323.0 (13.1)	287.0 (100)	511.2 (8.78)	
[Zn(HPzAm4E)Br ₂]	449.0 (6.30)	369.0 (69.5)	287.0 (100)	511.1 (45.7)	ZnL ₂ X (593.1)
[Zn(PzAm4E)I ₂]		415.0 (1.99)	287.1 (6.76)	511.2 (1.76)	
[Cd(PzAm4E)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O		395.8 (4.75)	336.9 (100)	561.0 (3.67)	Cd ₂ L ₃ (894.9) Cd ₂ L ₂ X (730.9)
[Cd(HPzAm4E)Cl ₂]		372.9 (6.58)	336.9 (8.16)	561.0 (7.59)	
[Cd(HPzAm4E)Br ₂]		416.8 (60.2)	336.9 (36.0)	561.0 (33.2)	CdL ₂ X (640.9)
[Cd(HPzAm4E)I ₂]		464.8 (24.1)	336.9 (5.46)	561.0 (5.01)	CdL ₂ X (686.8)
[Hg(HPzAm4E)Cl ₂]		461.0 (32.7)	425.0 (1.05)	649.0 (40.6)	Hg ₂ L ₃ X (909.0) Hg ₂ L ₂ X (685.0)
[Hg(HPzAm4E)Br ₂]		504.9 (7.14)		649.0 (1.06)	Hg ₂ L ₂ X (728.9)

Tabla 3.10: Señales más significativas de los espectros de masas (FAB) para los complejos con HPzAm4DM

<i>Complejo</i>	MLX ₂ (%)	MLX (%)	ML (%)	ML ₂ (%)	OTROS
[Ni(HPzAm4DM) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O			281.0 (10.6)	505.1 (28.5)	
[Ni(HPzAm4DM) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O			281.0 (8.07)	505.1 (9.06)	
[Ni(HPzAm4DM)Cl ₂]		317.0 (23.6)	281.0 (88.4)	505.1 (5.50)	Ni ₂ L ₂ X (599.0)
[Ni(HPzAm4DM)Br]Br		362.9 (31.0)	280.9 (11.6)		
[Pd(PzAm4DM)Cl]		365.9 (3.34)	329.0 (8.90)		
[Zn(PzAm4DM)(OAc)] ₂ ·EtOH			287.0 (100)	512.1 (5.25)	Zn ₂ L ₃ (801.2) Zn ₂ L ₂ X (636.1)
[Zn(HPzAm4DM)Cl ₂]		323.0 (0.64)	287.0 (1.59)		
[Zn(HPzAm4DM)Br ₂]		368.9 (1.78)	287.0 (2.35)		
[Zn(HPzAm4DM)I ₂]		415.0 (13.1)	287.0 (9.13)		
[Cd(PzAm4DM)(OAc)] ₂			336.0 (2.13)		
[Cd(HPzAm4DM)Cl ₂]			336.2 (1.12)		
[Cd(HPzAm4DM)Br ₂]			336.2 (1.29)		
[Cd(HPzAm4DM)I ₂]		464.7 (3.79)			
[Hg(HPzAm4DM)Cl ₂]		461.0 (1.80)		649.0 (0.81)	
[Hg(HPzAm4DM)Br ₂]		504.8 (0.75)			
[Hg(HPzAm4DM)I ₂]		553.0 (3.10)		649.2 (1.55)	

TABLA 3.11: Señales más significativas de los espectros de masas (FAB) para los complejos con HPzAm4Pip

<i>Complejo</i>	MLX ₂ (%)	MLX (%)	ML (%)	ML ₂ (%)	OTROS
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O			321.0 (31.1)	585.2 (95.1)	Ni ₂ L ₃ (907.2)
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](NO ₃) ₂ ·1.5H ₂ O			321.0 (93.5)	585.0 (100)	Ni ₂ L ₃ (906.9)
[Ni(HPzAm4Pip)Cl]Cl		357.0 (9.64)	321.0 (8.00)		
[Ni(HPzAm4Pip)Br]Br		403.0 (14.5)	321.1 (7.73)		
[Pd(PzAm4Pip)Cl]		404.0 (15.1)	369.1 (14.1)		Pd ₂ L ₂ Cl (775.0)
[Zn(PzAm4Pip)(OAc)] ₂		389.0 (4.36)	327.0 (70.5)		Zn ₂ L ₂ X (716.1)
[Zn(HPzAm4Pip)Cl ₂]		362.9 (1.74)	326.9 (2.23)		
[Zn(HPzAm4Pip)Br ₂]		408.9 (3.49)	327.0 (3.88)		
[Cd(PzAm4Pip)(OAc)] ₂			377.0 (10.1)	640.1 (1.05)	CdX ₂ (231.1)
[Cd(HPzAm4Pip)Cl ₂]		413.0 (7.75)	377.0 (2.94)		
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂]		457.0 (1.31)			
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂]		504.8 (12.4)	377.0 (2.51)	641.0 (2.45)	
[Hg(HPzAm4Pip)Cl ₂]		501.1 (3.17)		729.2 (6.82)	
[Hg(HPzAm4Pip)Br ₂]		544.9 (1.30)			
[Hg(HPzAm4Pip)I ₂]		593.0 (8.41)		729.2 (5.81)	

TABLA 3.12: Señales más significativas de los espectros de masas (FAB) para los complejos con HPzAm4Hexim

<i>Complejo</i>	MLX ₂ (%)	MLX (%)	ML (%)	ML ₂ (%)	OTROS
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O			335.0 (22.0)	613.1 (87.1)	Ni ₂ L ₃ (947.1)
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O			335.1 (79.3)	613.3 (100)	Ni ₂ L ₃ (947.4) Ni ₂ LX ₂ (516.2)
[Ni(HPzAm4Hexim)Cl ₂]		371.1 (3.57)	335.1 (3.50)	613.2 (1.12)	
[Pd(PzAm4Hexim)Cl]		418.0 (8.32)	383.0 (7.15)		
[Zn(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂			341.1 (31.3)	619.2 (2.19)	Zn ₂ L ₃ (963.3)
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]		377.1 (2.74)	341.1 (1.56)		
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]		422.9 (5.91)	341.0 (3.22)		
[Zn(HPzAm4Hexim)I ₂]		468.9 (31.6)	341.0 (18.3)	619.1 (7.41)	
[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂ ·H ₂ O			391.1 (7.19)	668.3 (1.16)	Cd ₂ L ₃ (1057.4) Cd ₂ L ₂ X (839.2)
[Cd(HPzAm4Hexim)Cl ₂]		427.0 (3.09)	391.3 (1.71)		
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂]		470.9 (56.6)	391.0 (12.2)	669.1 (20.7)	Cd ₂ L ₂ X ₃ (1020.7)
[Cd(HPzAm4Hexim)I ₂]		518.9 (78.3)	391.0 (8.83)	669.1 (11.8)	
[Hg(HPzAm4Hexim)Cl ₂]		515.0 (2.07)		757.1 (2.32)	
[Hg(HPzAm4Hexim)Br ₂]		559.0 (9.98)		757.2 (6.53)	
[Hg(HPzAm4Hexim)I ₂]		607.0 (14.7)		757.2 (5.97)	Hg ₂ L ₂ X (885.1)

Bibliografía

1. Ebsworth, E. A. V.; Rankin, D. W. H.; Cradock, S. *Structural methods in inorganic chemistry*, 1st Ed., Blackwell Scientific Publications, Great Britain, 1987.
2. Domínguez López, J. R. *Tesis Doctoral*. Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 1996.
3. García Santos, M. I. *Tesis Doctoral*. Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
4. Fostiak, L. M.; García, I.; Swearingen, J. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 22, 83, 2003.
5. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Fostiak, L. M.; García, I.; Llamas-Saiz, A. L.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 56b, 1297, 2001.
6. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; Ketcham, K. A.; West, D. X.; El-Sawaf, A. K. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 492, 2002.
7. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1096, 2004.
8. Sunner, J. A.; Kulatunga, R.; Kebarle, P. *Anal. Chem.*, 58, 1312, 1986.
9. Senko, M. *Iso Pro 3.0*. MS / MS Software, *Programa de simulación para masas*.
10. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Polyhedron*, 19, 1873, 2000.
11. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Fostiak, L. M.; García-Santos, I.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Polyhedron*, 23, 2303, 2004.
12. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García, I.; West, D. X. *Polyhedron*, 22, 1147, 2003.

4. Análisis termogravimétrico

El estudio de pirólisis de los ligandos HPzAm4DH, HPzAm4M, HPzAm4E, HPzAm4DM y HPzAm4Hexim y de varios de sus complejos con metales de los grupos 10 y 12 se ha llevado a cabo por calentamiento entre 25-740°C, con una velocidad de 10°C/min en corriente de nitrógeno (flujo de 100 mL/min), empleando un analizador termogravimétrico Hi-res TGA 2950 Thermogravimetric Analyzer y el software de TA Instruments^(1,2) para analizar las pérdidas de masa. A dicho analizador se le acopló un espectrofotómetro FT-IR Bruker Tensor27 con objeto de registrar muestras de los gases producidos durante sucesivos intervalos de tiempo correspondientes a las pérdidas de peso. El análisis de los espectros IR de los gases emitidos durante la pirólisis se llevó a cabo mediante el software OPUS⁽³⁾, y por comparación con espectros IR recogidos en la Bibliografía consultada^(4,5).

Los diagramas de pérdida de peso frente a la temperatura se recogen en el Anexo de la presente Memoria, mientras que los datos más significativos se recogen en las Tablas 4.1 a 4.5.

Antes de pasar a discutir más pormenorizadamente algunos ejemplos de pirólisis de ligandos y complejos, podemos indicar algunas características comunes de la descomposición térmica de los mismos:

- Los ligandos son estables térmicamente hasta temperaturas que oscilan entre 100-150 °C, y en la primera etapa de pirólisis se desprende NH₃. En el caso de HPzAm4DH, el amoníaco desprendido corresponde tanto a la pérdida del grupo formamida (N(5)H₂) como al grupo tioamida (N(4)H₂), mientras que en el resto de ligandos sólo se desprende el grupo formamida en esta primera etapa de descomposición. En las siguientes etapas se van descomponiendo tanto el grupo pirazina como la tiosemicarbazona, siendo difícil determinar en qué orden se produce la pirólisis de dichos fragmentos, identificándose algunos de los productos gaseosos desprendidos como H₂O, CO₂, HCN y N₂O, tal como sucede en otros compuestos de Cu(II) con la tiosemicarbazona HAm4DH sometidos a análisis termogravimétrico^(6,7). El residuo que queda tras finalizar el calentamiento es prácticamente nulo, por lo que se puede considerar una descomposición completa de los ligandos, que concluye a temperaturas que se encuentran entre 565 °C para HPzAm4Hexim y 730 °C para HPzAm4DH.
- En los complejos metálicos obtenidos sometidos a análisis termogravimétrico donde existen moléculas de agua de cristalización, ésta se pierde totalmente por debajo de 100 °C, constituyendo la primera fase de la pirólisis. Así pues, el análisis termogravimétrico nos permite descartar la posibilidad de coordinación al metal de dichas moléculas de agua ya que, en caso de estar unidas al centro metálico, la pérdida de masa se produciría a mayor temperatura⁽⁸⁾.

- Dejando al margen el desprendimiento del agua de cristalización presente en buena parte de los complejos sintetizados, la primera etapa de descomposición térmica de los compuestos metálicos donde no están presentes moléculas de acetato suele consistir en la pérdida de amoníaco, tal como sucede en los ligandos de partida. Sin embargo, en determinados casos, se produce la pérdida de cloruro o bromuro de hidrógeno en compuestos donde están presentes estos átomos de halógeno. Esta pérdida de amoníaco, correspondiente al grupo formamida, se da normalmente entre 200-300 °C, excepto en los complejos de mercurio, que son menos estables térmicamente, donde la descomposición suele empezar en torno a 150 °C.
- De los análisis termogravimétricos correspondientes a los complejos de Zn, Cd y Ni(II) con acetatos en su estructura, la primera pérdida de peso (al margen de la que puede ocasionar la presencia de agua de cristalización) corresponde a la pérdida de una o dos moléculas de acetato, que ocurre aproximadamente entre 200-250 °C. Cabe destacar que en los dímeros de Zn y Cd(II) del tipo $[\text{Zn}(\text{L})(\text{OAc})]_2$ la eliminación de las dos moléculas de acetato puede suceder en una única etapa, tal como ocurre en $[\text{Zn}(\text{PzAm4DH})(\text{OAc})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o en dos etapas distintas, como sucede en $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})(\text{OAc})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- El residuo final más probable de los complejos de Ni, Zn y Cd(II) es el óxido⁽⁹⁾, el sulfuro⁽¹⁰⁾ o el sulfato⁽¹¹⁾, con excepción del complejo $[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]$, cuyos datos se ajustan mejor si consideramos azufre (% exp.-calc.: 13.24-9.63) y el $[\text{Cd}((\text{PzAm4M})(\text{OAc}))_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, que se descompone térmicamente hasta dar Cd (% exp.-calc.: 30.45-27.57). Los complejos de los metales nobles (Pd y Pt) se descomponen hasta dar el metal libre, lo que evidencia la baja estabilidad de los óxidos y sulfuros, excepto el $[\text{Pd}(\text{PzAm4E})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, que deja PdS como residuo, tal como sucede en otros complejos de estos metales con tiosemicarbazonas, donde se obtienen como residuos finales sulfuros de paladio y platino^(8,11,12). Por otra parte, los complejos de Hg(II) experimentan una pirólisis completa con eliminación del sustrato, bien como consecuencia de la descomposición del óxido o sulfuro y volatilización del metal (el mercurio presenta un punto de fusión de 357 °C), o bien por descomposición del óxido (HgO) a 500 °C o sublimación del sulfuro (HgS) a 583 °C.

A continuación pasamos a discutir unos cuantos ejemplos de pirólisis de ligandos y complejos, describiendo más detenidamente las pérdidas de peso.

TABLA 4.1: Datos correspondientes al análisis termogravimétrico del ligando HPzAm4DH y complejos

Compuesto	Nº de etapas	Pérdida total (%)	ΔT de las pérdidas (°C)	Gases eliminados en la 1ª etapa	Gases eliminado en otras etapas	Residuo (%exp. - % calculado)
HPzAm4DH	3	95.54	148.71-730.36	NH ₃	H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	4.456-0.00
[Ni(HPzAm4DH) ₂](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	4	82.76	24.86-740.79	H ₂ O	NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , SO ₂ , HCN, N ₂ O	NiO (17.24-12.59)
[Ni(HPzAm4DH)(Cl) ₂]·0.25H ₂ O	6	75.59	21.47-740.80	H ₂ O	HCl, NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	NiO (24.41-22.61)
[Ni(HPzAm4DH)(Br) ₂]·0.25H ₂ O	5	77.23	23.78-740.94	H ₂ O	HBr, H ₂ O, CO ₂ , NH ₄ Br, HCN, N ₂ O	NiO (22.77-17.82)
[Pd(PzAm4DH)(Cl)]	4	64.60	252.47-740.94	H ₂ O, CO ₂	H ₂ O, CO ₂ , HCN, NO ₂ , N ₂ O	Pd (35.40-31.57)
[Pt(PzAm4DH)(Cl)]·1.5H ₂ O	4	52.16	22.88-741.25	H ₂ O	HCl, H ₂ O, CO ₂ , HCN, NH ₃ , N ₂ O	Pt (47.84-43.08)
[Zn(PzAm4DH)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O	5	64.14	23.25-740.97	H ₂ O	HOAc, NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	ZnS (35.86-28.85)
[Zn(HPzAm4DH)(Cl) ₂]	2	64.59	202.63-741.04	NH ₃ ,	HCl HCl, H ₂ O, CO ₂ , N ₂ O	ZnS (35.41-29.30)
[Zn(HPzAm4DH)I ₂]	3	82.47	189.99-743.55	NH ₃	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ O	ZnO (17.53-15.79)
[Cd(PzAm4DH)(OAc)] ₂	4	64.74	151.24-740.97	HOAc	H ₂ O, CO ₂ , NO ₂ , HCN, N ₂ O	CdO (35.26-35.02)
[Cd(HPzAm4DH)I ₂]	4	86.76	199.26-742.66	NH ₃	H ₂ O, CO ₂ , N ₂ O	S (13.24-9.63)
[Hg(HPzAm4DH)(Cl) ₂]	4	97.81	196.73-742.66	NH ₃ , HCl	H ₂ O, CO ₂ , SO ₂ , HCN, N ₂ O	2.110-0.00
[Hg(HPzAm4DH)I ₂]	5	100	108.27-575.85	NH ₃	NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , N ₂ O	0.00-0.00

TABLA 4.2: Datos correspondientes al análisis termogravimétrico del ligando HPzAm4M y complejos

Compuesto	Nº de etapas	Pérdida total (%)	ΔT de las pérdidas (°C)	Gases eliminados en la 1ª etapa	Gases eliminado en otras etapas	Residuo (%exp. - % calculado)
HPzAm4M	3	98.47	142.16-621.97	NH ₃	H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	1.534-0.00
[Ni(PzAm4M)(OAc)]·H ₂ O	5	77.82	23.78-740.86	H ₂ O	HOAc, NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	NiO (22.18-21.65)
[Ni(HPzAm4M)Cl ₂]	4	72.92	195.97-740.95	HCl	H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	NiS (27.08-25.79)
[Pd(PzAm4M)Cl]	5	65.84	242.61-741.00	H ₂ O, CO ₂	NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN	Pd (34.16 - 33.71)
[Zn(PzAm4M)(OAc)] ₂	3	56.70	202.25-740.87	HOAc	NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	ZnSO ₄ (43.30-39.61)
[Zn(HPzAm4M)Br ₂]	4	72.15	186.10-740.92	NH ₃	NH ₄ Br, NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	ZnS (27.85-22.38)
[Cd(PzAm4M)(OAc)] ₂ ·3H ₂ O	6	69.14	26.83-740.95	H ₂ O	HOAc, NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	Cd (30.86-27.57)

Tabla 4.3: Datos correspondientes al análisis termogravimétrico del ligando HPzAm4E y complejos

Compuesto	Nº de etapas	Pérdida total (%)	ΔT de las pérdidas (°C)	Gases eliminados en la 1ª etapa	Gases eliminado en otras etapas	Residuo (%exp. - % calculado)
HPzAm4E	4	99.44	97.32-683.68	NH ₃	H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	0.5626-0.00
[Ni(PzAm4E)] ₂	4	83.71	204.31-740.80	NH ₃	NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	NiO (16.29-14.78)
[Ni(HPzAm4E)] ₂ [(NO ₃) ₂ ·1/2H ₂ O]	5	78.37	21.81-741.08	H ₂ O	NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN	NiS (21.63-14.18)
[Ni(HPzAm4E)Cl ₂]·1/2H ₂ O	5	66.51	23.18-741.18	H ₂ O	HCl, H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	NiS (33.49-25.00)
[Ni(HPzAm4E)Br ₂]·1/2H ₂ O	4	67.32	23.18-741.32	H ₂ O	NH ₃ , NH ₄ Br, CO ₂ , H ₂ O, HCN, N ₂ O	NiS (32.68-20.08)
[Pd(PzAm4E)Cl]·1/2H ₂ O	4	60.92	24.02-740.87	H ₂ O	NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	PdS (39.08-37.01)
[Zn(PzAm4E)(OAc)] ₂	5	67.90	130.17-741.00	HOAc	NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	ZnS (32.10-23.11)
[Zn(HPzAm4E)Cl ₂]	4	58.21	170.61-741.16	NH ₃	H ₂ O, CO ₂ , HCN, NH ₃ , N ₂ O	ZnS (41.79-27.02)
[Zn(HPzAm4E)Br ₂]	3	70.61	174.83-740.95	NH ₃	NH ₄ Br, H ₂ O, CO ₂ , N ₂ O	ZnS (29.39-21.68)
[Zn(PzAm4E)] ₂	4	63.24	166.40-741.16	NH ₃	H ₂ O, CO ₂ , NH ₃ , HCN, N ₂ O	ZnS (36.76-23.45)
[Cd(PzAm4E)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O	4	54.75	24.02-740.97	H ₂ O	HOAc, NH ₃ , H ₂ O, CO ₂ , HCN, N ₂ O	CdS (45.25-35.00)
[Hg(HPzAm4E)Cl ₂]	4	97.65	155.45-742.99	NH ₃	HCl, CO ₂ , H ₂ O, NO ₂ , N ₂ O	2.350-0.00

TABLA 4.4: Datos correspondientes al análisis termogravimétrico del ligando HPzAm4DM y complejos

Compuesto	Nº de etapas	Pérdida total (%)	ΔT de las pérdidas (°C)	Gases eliminados en la 1ª etapa	Gases eliminado en otras etapas	Residuo (%exp. - % calculado)
HPzAm4DM	5	98.29	111.67-629.14	NH ₃	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O	1.710-0.00
[Zn(HPzAm4DM)Cl ₂]	4	61.43	153.76-740.90	NH ₃	CO ₂ , H ₂ O, HCN, N ₂ O	ZnS (38.57-27.02)
[Hg(HPzAm4DM)Br ₂]	3	99.10	162.19-740.83	NH ₃	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O	0.9002-0.00
[Hg(HPzAm4DM)I ₂]	4	100.0	138.97-584.22	NH ₃	CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O	0.0037-0.00

TABLA 4.5: Datos correspondientes al análisis termogravimétrico del ligando HPzAm4Hexim y complejos

Compuesto	Nº de etapas	Pérdida total (%)	ΔT de las pérdidas (°C)	Gases eliminados en la 1ª etapa	Gases eliminado en otras etapas	Residuo (%exp. - % calculado)
HPzAm4Hexim	5	98.59	104.05-565.74	NH ₃	CO ₂ , H ₂ O, HCN, N ₂ O	1.412-0.00
[Zn(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂	5	57.25	141.97-740.81	HOAc	HOAc, NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O, HCN, N ₂ O	ZnSO ₄ (42.75-41.31)
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	3	57.80	184.94-740.77	NH ₃	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O, HCN, N ₂ O	ZnSO ₄ (42.20-38.93)
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]	4	73.76	168.09-740.80	NH ₃	NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O, N ₂ O	ZnS (26.24-19.35)
[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂ ·H ₂ O	6	63.70	26.47-741.01	H ₂ O	HOAc, NH ₃ , CO ₂ , H ₂ O, HCN, N ₂ O	CdS (36.30-31.56)

En primer lugar, estudiaremos la descomposición térmica del ligando HPzAm4DH (Fig. 4.1), que sucede en tres etapas. Este ligando es estable térmicamente hasta unos 150 °C, momento en el que empieza a producirse una pérdida de peso, que continúa hasta aproximadamente 235 °C, y que, según se observa en el espectro IR que registra los gases resultados de la descomposición, es NH_3 . Esta pérdida entre 150-235 °C supone un 14.48% experimental, bastante acorde con la eliminación del grupo formamida ($\text{N}(5)\text{H}_2$) y del nitrógeno tioamida ($\text{N}(4)\text{H}_2$), lo que supondría una pérdida teórica de peso de 17.36%.

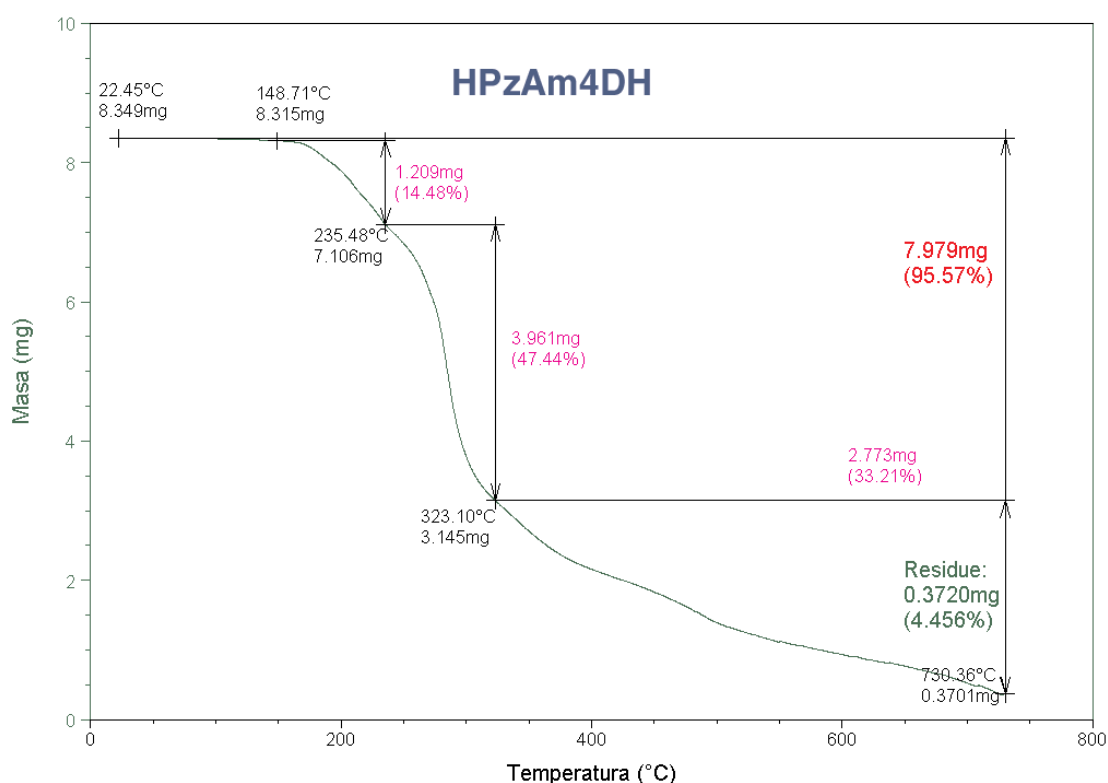


Fig. 4.1: Descomposición térmica de HPzAm4DH

En la siguiente etapa de la pirólisis, entre 235-323 °C, se pierde un 47.44% de masa, identificándose como gases resultantes de la descomposición a CO_2 , H_2O y N_2O , que podrían corresponder a la pérdida del grupo pirazina (pérdida teórica del 40.30%), aunque es difícil determinarlo con exactitud. La pérdida de masa entre 323-730 °C, del 33.21%, da lugar a la formación de los gases que identificamos como CO_2 , H_2O , N_2O y HCN , y también debe dar lugar a la eliminación de azufre, ya que el residuo final (4.456%) indica una descomposición prácticamente completa del ligando.

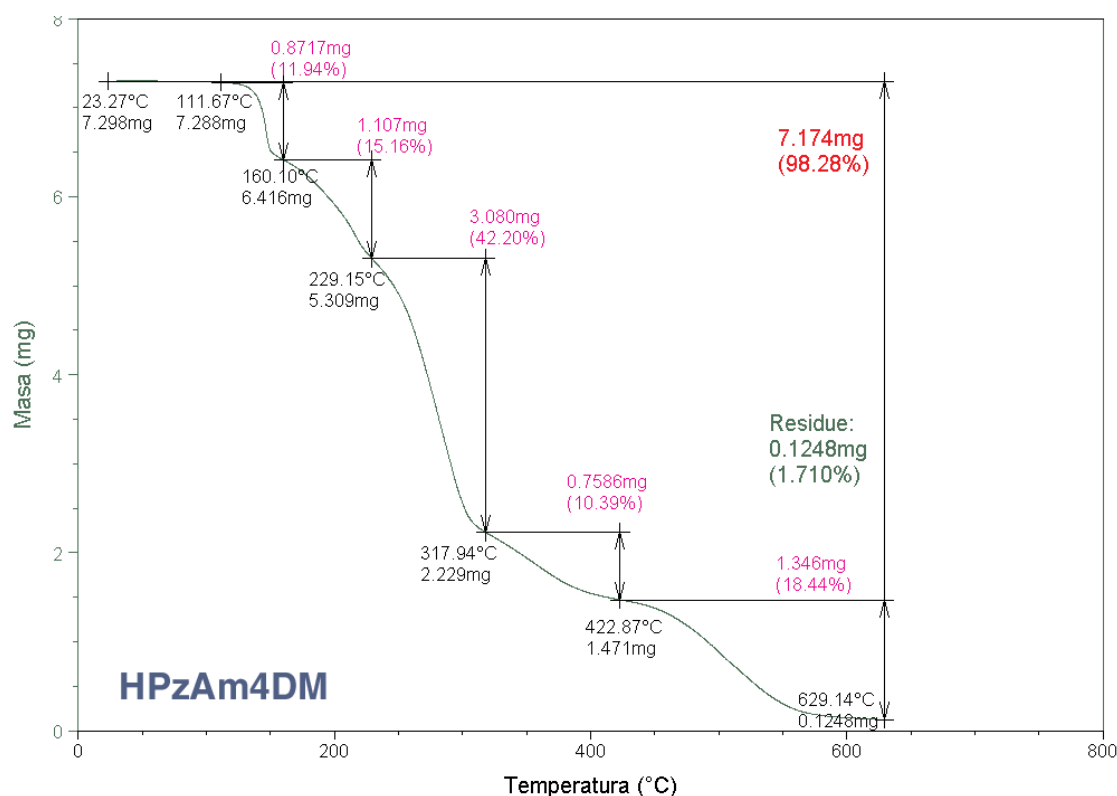


Fig. 4.2: Descomposición térmica de HPzAm4DM

A continuación, vamos a ver cómo se produce la pirólisis del ligando HPzAm4DM (Fig. 4.2) que, a diferencia del anterior, está disustituido sobre N(4). En este caso, la descomposición térmica se puede dividir en cinco etapas. La primera de ellas empieza en torno a 112 °C y finaliza alrededor de 160 °C, desprendiéndose amoníaco, con una pérdida de peso del 11.94%, mayor de la que corresponde teóricamente a una única molécula de NH_3 (7.59%), pero menor de la que correspondería a dos moléculas de amoníaco o a la descomposición del grupo dimetilamina unido al carbono tiocarbonilo, de lo que se deduce que en esta primera etapa se pierde el grupo formamida y comienza la pérdida del grupo tioamida, que continúa en la etapa siguiente, hasta 229 °C, donde también se registran CO_2 y H_2O como gases resultantes de la descomposición. Entre las dos primeras etapas se pierde el 27.10% de la masa total del compuesto, lo que resulta acorde con la pérdida teórica del 27.69% para los grupos formamida y dimetilamina. Esto marca una diferencia respecto al caso anterior, donde la pérdida de $\text{N}(5)\text{H}_2$ y $\text{N}(4)\text{H}_2$ se producía en una única etapa. En las siguientes etapas se sigue descomponiendo la molécula de ligando de forma paulatina, detectándose nuevamente CO_2 , H_2O y N_2O como gases resultantes de la pirólisis, hasta dejar un residuo prácticamente nulo a 629 °C.

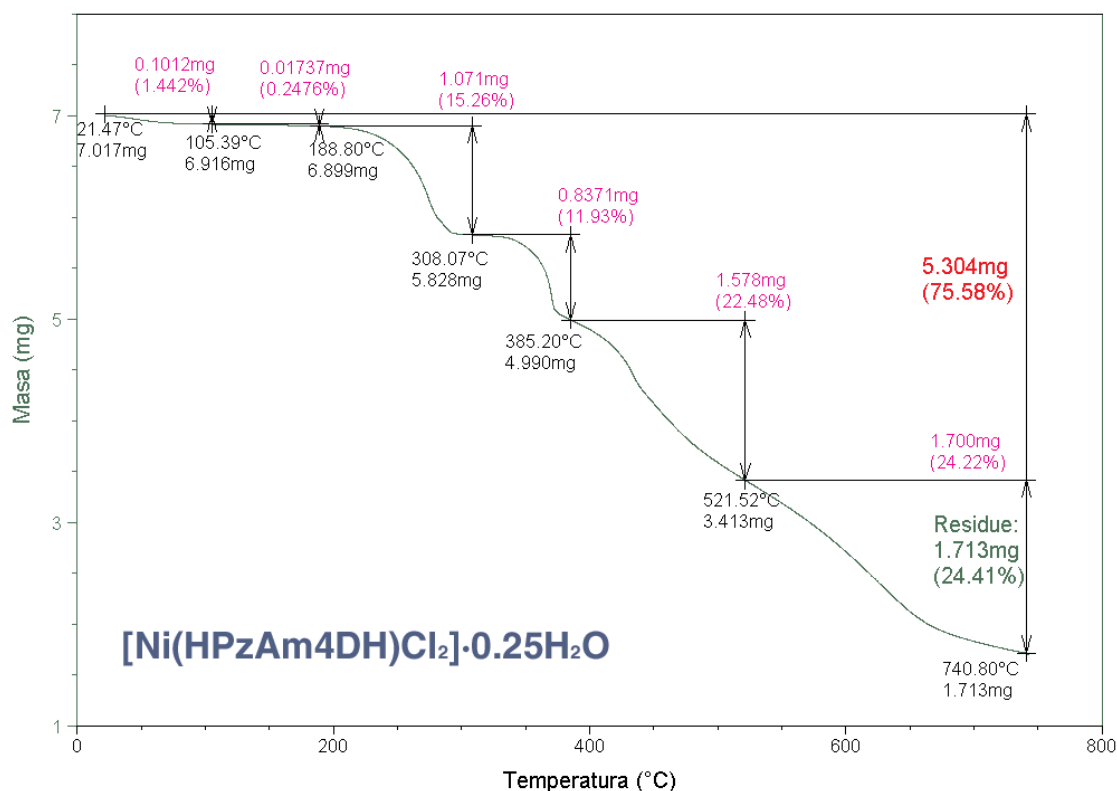


Fig. 4.3: Descomposición térmica de $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$

A continuación estudiaremos las etapas de la pirólisis de $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4.3) como ejemplo representativo de la descomposición térmica de los complejos de Ni(II). En este compuesto, la primera etapa de pérdida de peso comienza casi a temperatura ambiente, y corresponde al agua de cristalización, cuyo porcentaje de pérdida experimental (1.442%) hasta unos 105 °C, se ajusta bien al teórico (1.364%). A partir de ahí el complejo es estable hasta aproximadamente 189 °C, donde se detecta el desprendimiento de HCl, con una pérdida de masa del 15.26% hasta 308 °C, que es mayor que la correspondiente a dos moléculas de HCl (11.04%). En este caso, no se produce la pérdida de amoníaco, sino que los gases resultantes de la pirólisis detectados en etapas posteriores son CO_2 , H_2O , N_2O y HCN, siendo difícil determinar la secuencia de eliminación de los fragmentos orgánicos del compuesto. El residuo final, de 24.41%, debe corresponder al óxido de níquel(II), con un valor teórico esperado de 22.61%.

Como ejemplo de la descomposición térmica de los complejos de Pd y Pt(II) vamos a estudiar el caso del $[\text{Pt}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4.4). En este complejo la descomposición se produce en cuatro etapas. La primera de ellas, que va desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 148 °C, consiste en una pérdida de masa del 5.138%, correspondiente al agua de cristalización (5.97% teórico). A continuación, en torno a 300 °C, se produce la pérdida de HCl (9.556% experimental frente a 8.05% teórica). A par-

tir de 338 °C se produce la descomposición del ligando tiosemicarbazona, detectándose la eliminación de CO₂, H₂O, N₂O, NH₃ y HCN como gases resultantes de la pirólisis. El residuo obtenido debe corresponder al metal libre, Pt (residuo experimental del 47.84% y teórico del 43.08%), tal como sucede también en los complejos de Pd, lo que nos indica la gran estabilidad de los metales a elevada temperatura frente a los óxidos o sulfuros de los mismos.

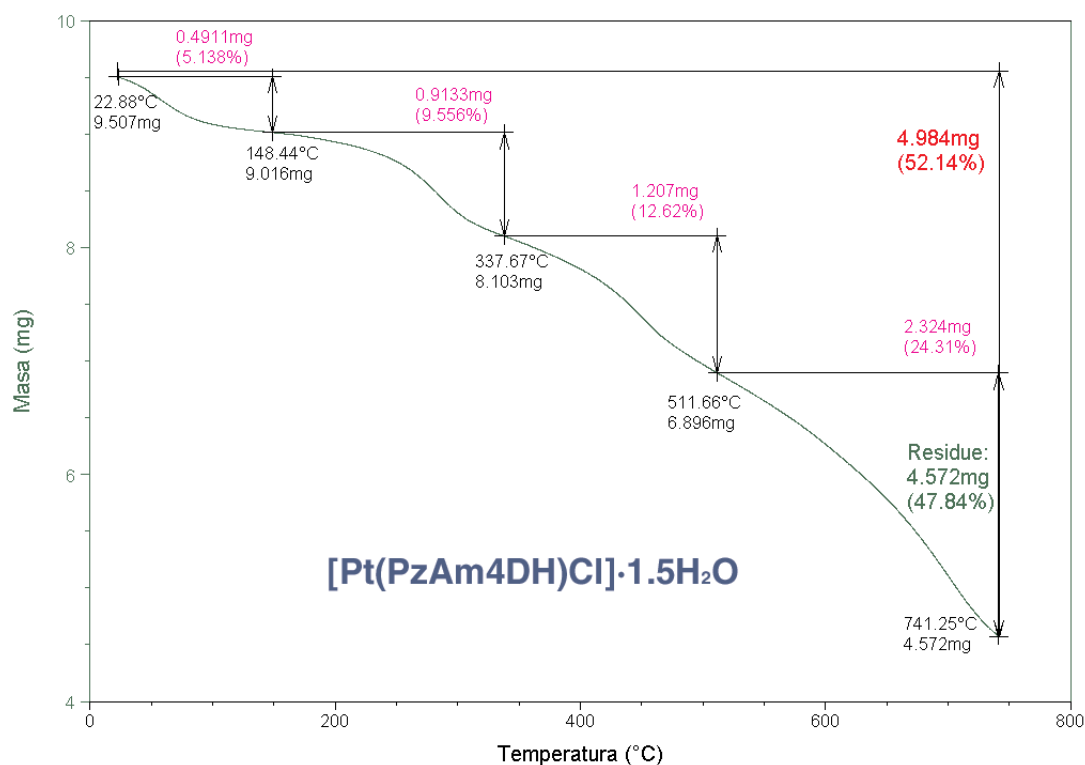


Fig. 4.4: Descomposición térmica de [Pt(PzAm4DH)Cl]·1.5H₂O

En el caso de los complejos de Ni, Zn y Cd(II) con acetatos, la pirólisis conduce al desprendimiento de ácido acético como primer producto de la descomposición térmica de los complejos, al margen del agua de cristalización que pueda perderse con anterioridad. Así, en el caso del [Zn(PzAm4M)(OAc)]₂ (Fig. 4.5), la primera etapa de pérdida de masa comienza en torno a 200 °C y finaliza alrededor de 294 °C, y en ella se desprende ácido acético como consecuencia de la pirólisis de las dos moléculas de acetato presentes en el dímero (20.79% experimental frente a 14.74% teórico). En la siguiente etapa se produce la pérdida de amoníaco entre otros productos de la pirólisis, en torno a 350 °C, que debe corresponder al grupo formamida de las moléculas de tiosemicarbazona, mientras que en la última etapa se detecta nuevamente amoníaco entre los gases resultantes de la descomposición térmica, que puede corresponder al nitrógeno del grupo tioamida, junto con otros gases (CO₂, H₂O, N₂O y HCN) resultantes de la pirólisis del ligando. El residuo obtenido, del 43.30% de masa, parece concordar bien con el esperado para ZnSO₄ (39.61% teórico).

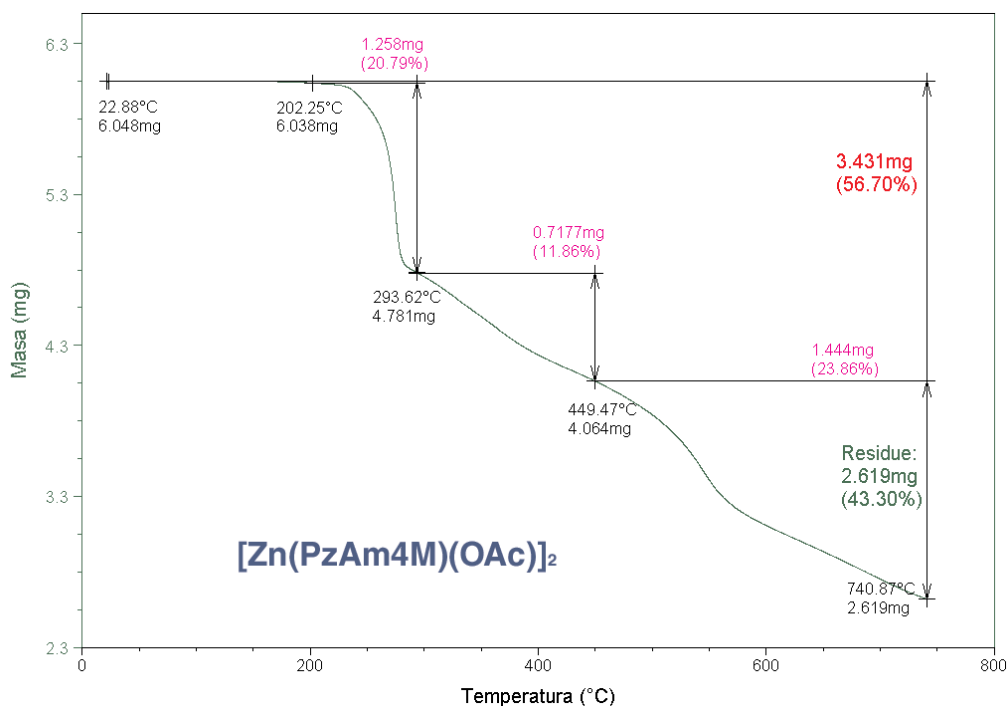


Fig. 4.5: Descomposición térmica de $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})]_2$

En el complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{OAc})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig. 4.6), la primera pérdida corresponde a agua de cristalización, mientras que la pirólisis de los acetatos empieza ligeramente por debajo de 200 °C y termina nuevamente antes de los 300 °C. Sin embargo, mientras que entre 184 y 251 °C la descomposición térmica del complejo conduce únicamente a la eliminación de ácido acético, entre 251 y 288 °C la pérdida de acetato coincide con la de amoníaco, que debe corresponder al grupo $\text{N}(5)\text{H}_2$, ya que en etapas posteriores se pierde de nuevo amoníaco, probablemente debido a la pirólisis del nitrógeno tioamida. En las últimas etapas de la descomposición térmica de $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{OAc})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se observan bandas IR correspondientes a CO_2 , H_2O , N_2O y HCN en los espectros IR de los gases generados por la pirólisis del complejo. En este caso, el residuo final del compuesto (36.30%) puede corresponder al sulfuro de cadmio, CdS (residuo teórico del 31.56%).

Como ejemplo de la descomposición térmica de los complejos de $\text{Hg}(\text{II})$ estudiaremos al $[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2]$ (Fig. 4.7). Dicho compuesto es estable térmicamente hasta 197 °C, y entre dicha temperatura y 332 °C se produce la pérdida de un 30.15% de masa, detectándose las bandas correspondientes a HCl y NH_3 entre los gases presentes resultantes de la descomposición, por lo que parece que en esta primera etapa de pirólisis se pierden los dos átomos de halógeno unidos al metal y también los grupos $\text{N}(4)\text{H}_2$ y $\text{N}(5)\text{H}_2$. Entre 332-444 °C se produce una pérdida de masa considerable, de un 42.06%, en la que tiene que estar implicada la eliminación del mercurio metálico (42.89% de pérdida de masa teórica), que tiene como punto de ebullición 357°C, aunque en esta etapa también se detecta SO_2 entre los gases resultantes de la descomposición térmica. A par-

tir de 442 °C se produce la eliminación de CO₂, H₂O, N₂O y HCN hasta completar la pirólisis del ligando. En los demás complejos de Hg(II) también se produce la total descomposición térmica del compuesto.

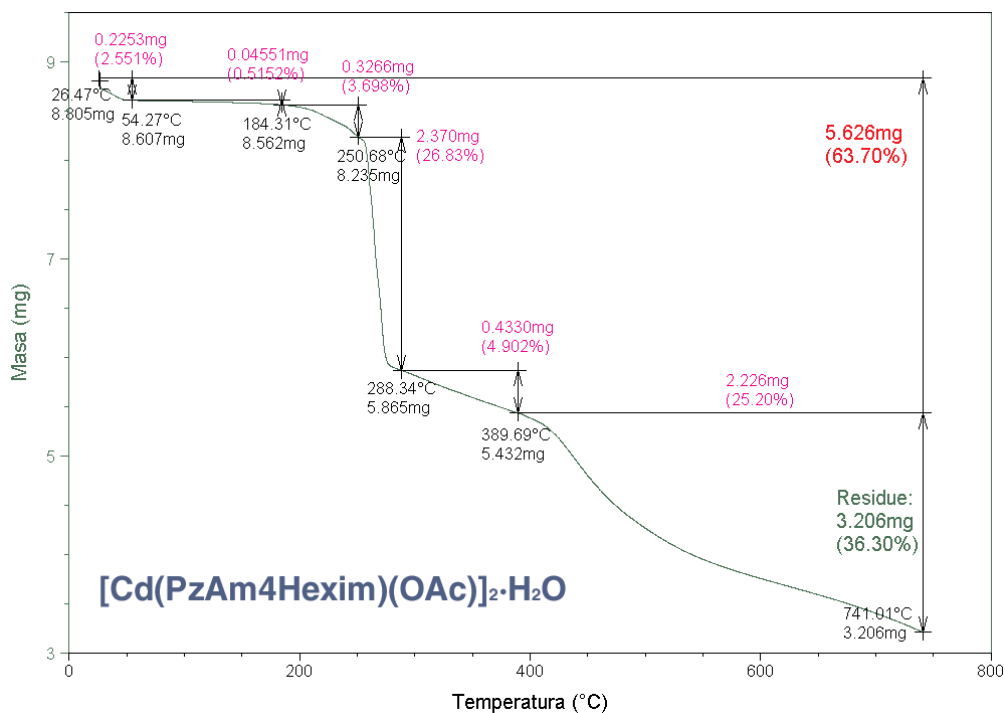


Fig. 4.6: Descomposición térmica de [Cd(PzAm4Hexim)(OAc)]₂·H₂O

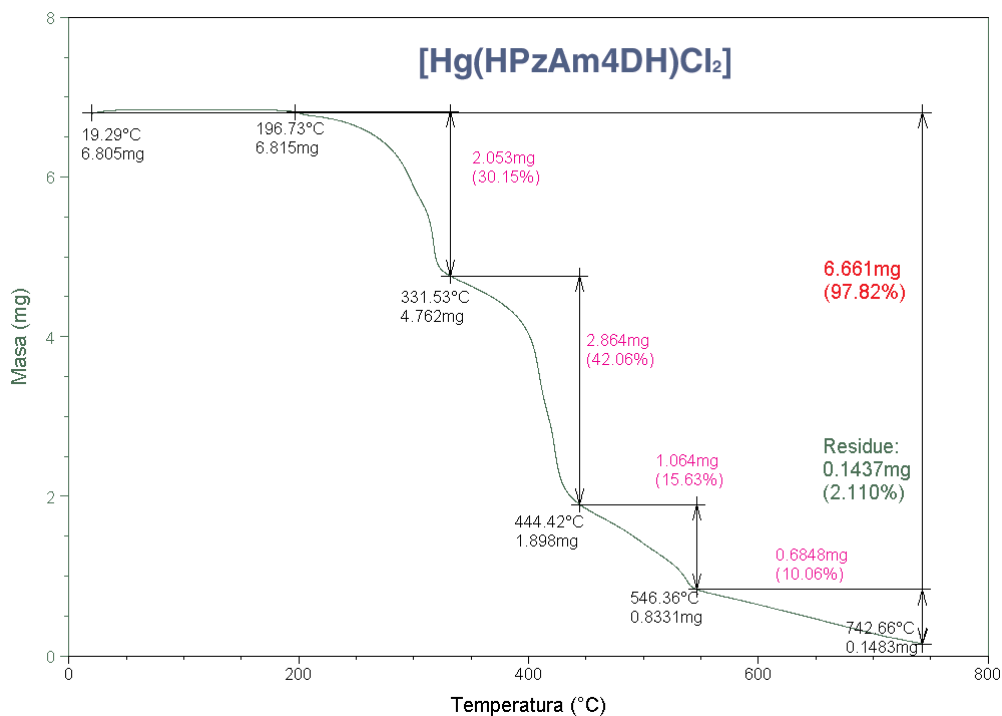


Fig. 4.7: Descomposición térmica de [Hg(HPzAm4DH)Cl₂]

Los espectros IR de algunos de los gases resultantes de la pirólisis identificados pueden verse en la Fig. 4.8.

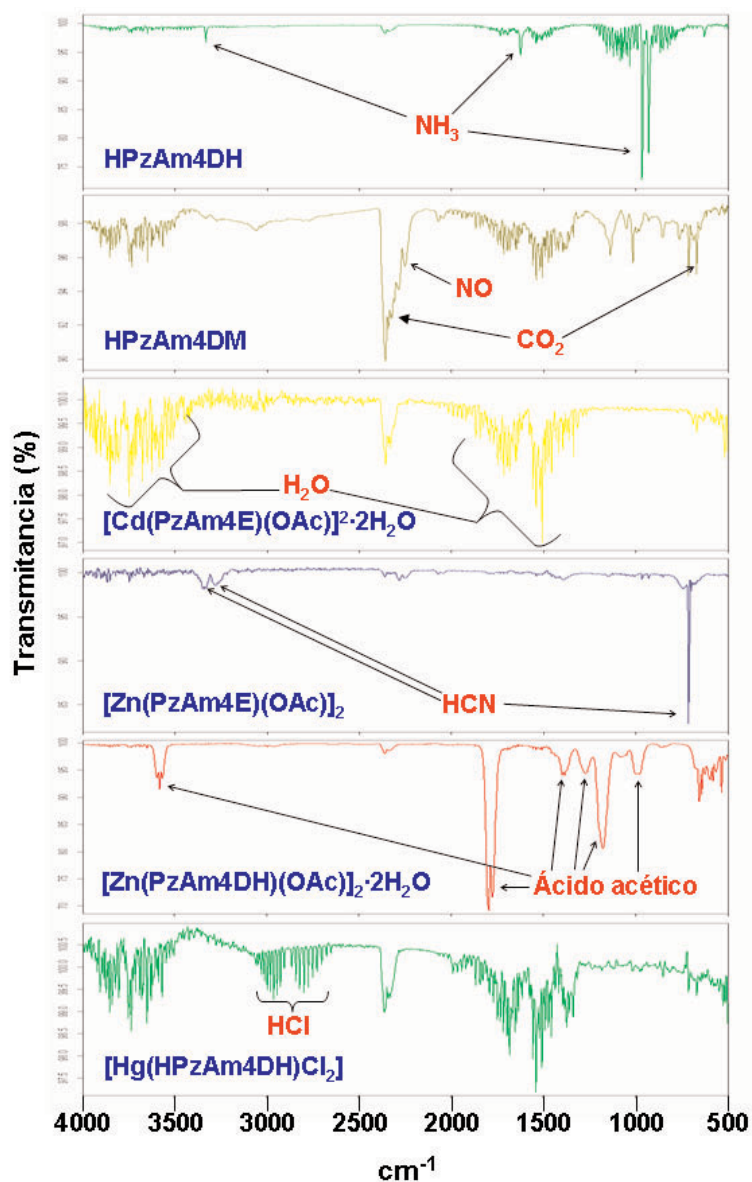


Fig. 4.8: Espectros IR de los gases emitidos durante la pirólisis

Bibliografía

1. *Thermal Advantage*, version 1.1 A, 1999.
2. *TA Instruments Universal Analysis 2000*, version 3.7 A, Build 3.7.0.10, 2000.
3. *OPUS*, version 4.2 Build 4.2.37.153, 2003.
4. Nyquist, R. A.; Putzig, C. L.; Leugers, M. A. *The Handbook of Infrared and Raman spectra of inorganic compounds and organic salts*, Academic Press, USA, 1997.
5. Craver, C. D. *The Coblenz Society desk book of infrared spectra*, 2nd Ed., Kiskwood: The Coblenz Society, 1982.
6. Aguirre, M. del Carmen, Borrás, J.; Castiñeiras, A.; García-Monteagudo, J. M.; García-Santos, I.; Niclós, J.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1231, 2006.
7. Aguirre González, M^a del Carmen. *Proyecto para obtención de DEA*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2003.
8. Youssef, N. S.; Hegab, K. H. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 35, 391, 2005.
9. Brandi Blanco, M^a del Pilar. *Tesis Doctoral*, Universidad de Granada, Granada, 2007.
10. El-Shazly, R. M.; Al-Hazmi, G. A. A.; Ghazy, S. E.; El-Shahawi, M. S.; El-Asmy, A. A. *Spectrochim. Acta*, 61A, 243, 2005.
11. Bharti, N.; Athar, F.; Maurya, M. R.; Azam, A. *Bioinorganic & Med. Chem.*, 12, 4679, 2004.
12. El-Metwally, N. M.; Gabr, I. M.; El-Asmy, A. A.; Abou-Hussen, A. A. *Transition Met. Chem.*, 31, 71, 2006.

5. Análisis estructural por Difracción de Rayos X

Se ha realizado un estudio por difracción de rayos X de la estructura molecular de un total de 61 compuestos cristalinos, de los cuales 8 corresponden a ligandos tiosemicarbazona libres, 51 a sus complejos cristalinos de metales de los grupos 10 y 12, y 2 de ligandos obtenidos por procesos de ciclación y condensación.

Los datos cristalográficos y de refinamiento de estos compuestos se recogían en el apartado experimental de esta Memoria, mientras que la discusión sobre la estructura cristalina de los ligandos y complejos de tiosemicarbazona se abordará en este apartado, analizando en distintas secciones las estructuras cristalinas de los ligandos y las de sus complejos cristalinos con Ni, Pd, Zn, Cd y Hg(II), clasificando los complejos cristalinos metálicos según su índice de coordinación y el comportamiento del ligando o ligandos como neutros o aniónicos. En un apartado posterior abordaremos el estudio de reacciones de ciclación, condensación y desulfuración de tiosemicarbazonas que también conducen a la formación de productos cristalinos.

5.1. Tiosemicarbazonas libres

En las tablas 5.1 y 5.2 se recogen las distancias y ángulos de enlace más significativos para todas las tiosemicarbazonas sintetizadas y para las cuales fue posible obtener su estructura cristalina.

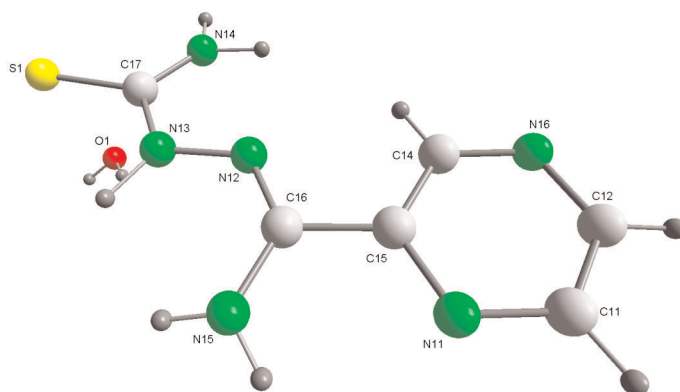


Fig. 5.1: Estructura cristalina de HPzAm4DH·H₂O

La unidad asimétrica de HAm4DH·H₂O (Fig. 5.1) está constituida por una molécula de tiosemicarbazona y una de agua de cristalización, mientras que la unidad asimétrica de HPzAm4DH·½MeOH consta de dos moléculas cristalográficamente independientes de HPzAm4DH y una molécula de metanol. En ambos casos, las tiosemicarbazonas adoptan una disposición tipo E, situándose el enlace C7-S en disposición

trans al N2-N3, y el enlace N2-N3 en *cis* respecto al C6-N5, mientras que el enlace C6-N2 está en *trans* al C5-N1, alejándose la molécula de tiosemicarbazona del anillo heterocíclico, al igual que sucede en muchas tiosemicarbazonas no disustituidas sobre N4 que han sido estudiadas anteriormente⁽¹⁻⁹⁾ con anillos heterocíclicos de piridina y pirazina. En las estructuras cristalinas de HPzAm4M (Fig. 5.2), HPzAm4M·2H₂O y HPzAm4E (Fig. 5.3) existe la misma conformación, con la la unidad asimétrica constituida por una única molécula de tiosemicarbazona, salvo en el caso de HPzAm4M·2H₂O, donde existen, además, dos moléculas de agua de cristalización.

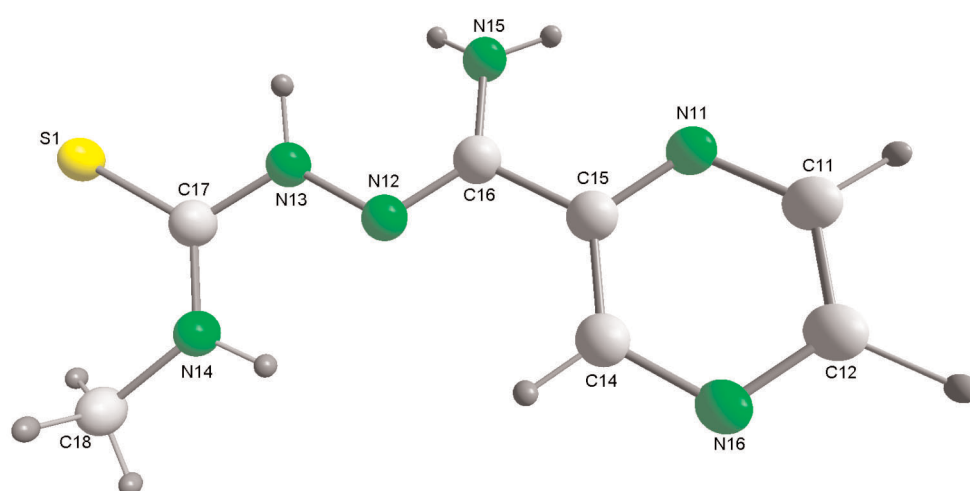


Fig. 5.2: Estructura cristalina de HPzAm4M

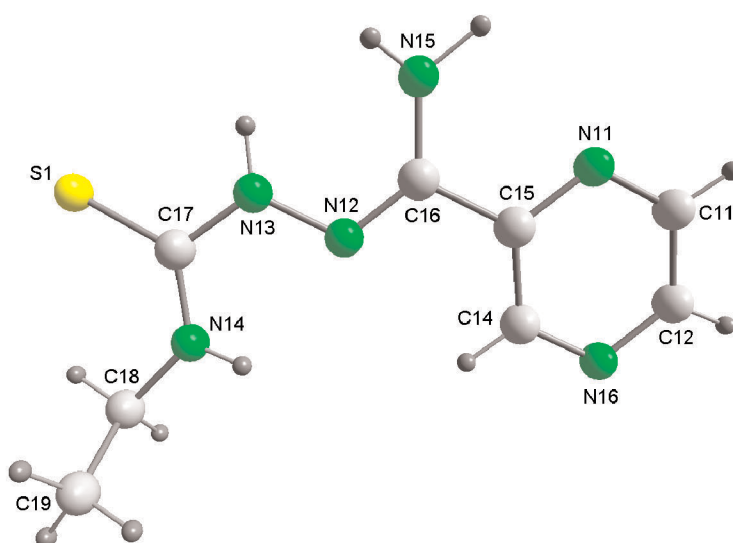


Fig. 5.3: Estructura cristalina de HPzAm4E

Tabla 5.1: Distancias de enlace (Å) más significativas en las tiosemicarbazonas libres derivadas de la 2-pirazinaformamida

	C(6)-N(2)	N(2)-N(3)	N(3)-C(7)	C(7)-S(1)	C(7)-N(4)
HPzAm4DH·H ₂ O	1.294(6)	1.380(5)	1.357(6)	1.688(5)	1.321(6)
HPzAm4DH·½MeOH	1.294(3)	1.394(3)	1.353(4)	1.692(3)	1.313(4)
	1.293(4)	1.401(3)	1.342(4)	1.690(3)	1.323(4)
HPzAm4M	1.285(2)	1.388(2)	1.350(2)	1.6936(18)	1.321(2)
HPzAm4M·2H ₂ O	1.294(3)	1.383(2)	1.350(3)	1.693(2)	1.329(3)
HPzAm4E	1.281(5)	1.385(4)	1.363(5)	1.683(4)	1.318(5)
HPzAm4DM	1.299(2)	1.3795(19)	1.336(2)	1.7253(18)	1.358(2)
HPzAm4Pip	1.311(6)	1.371(5)	1.332(5)	1.735(5)	1.353(5)
	1.319(5)	1.365(5)	1.339(6)	1.727(4)	1.354(6)
HPzAm4Hexim	1.302(7)	1.367(7)	1.333(8)	1.716(6)	1.355(8)
	1.303(7)	1.387(7)	1.325(7)	1.719(7)	1.342(8)
	1.294(7)	1.368(7)	1.356(7)	1.700(6)	1.354(8)
	1.308(7)	1.364(7)	1.326(7)	1.709(7)	1.359(8)

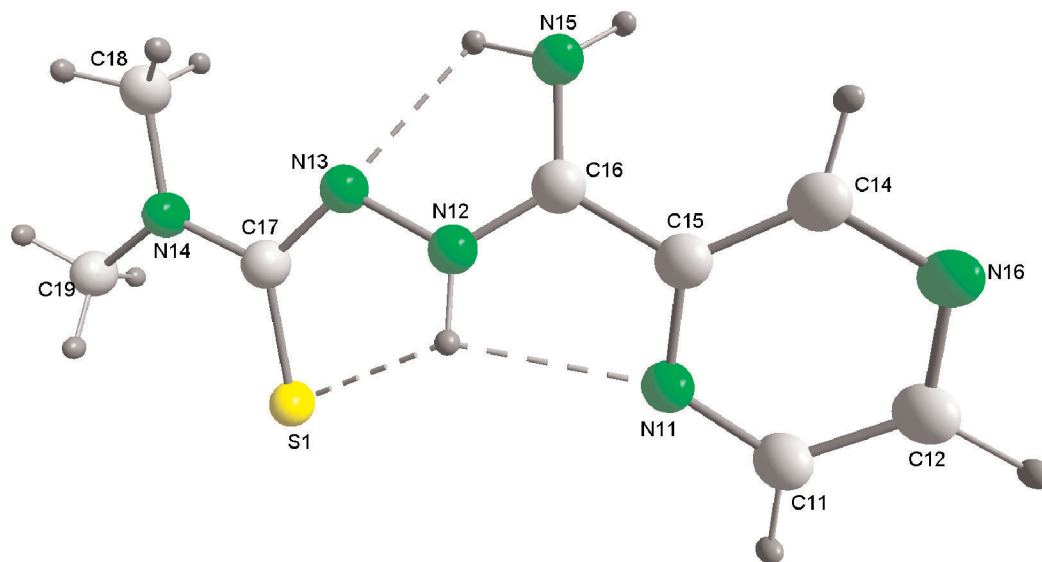


Fig. 5.4: Estructura cristalina de HPzAm4DM

La unidad asimétrica de la tiosemicarbazona disustituida HPzAm4DM (Fig. 5.4) consta de una única molécula de tiosemicarbazona, mientras que en HPzAm4Pip (Fig. 5.5) tiene dos moléculas cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica y el ligando HPzAm4Hexim (Fig. 5.6a y 5.6b) presenta cuatro moléculas de ligando cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica. Estos ligandos presentan en su

estructura cristalina una conformación tipo E', con el grupo tiocarbonilo en *cis* respecto al hidrazínico y el grupo N(5)H₂ también en *cis* respecto al enlace N2-N3, mientras que el enlace C6-N2 está en *cis* al C5-N1. Cabe destacar, además, que el átomo de hidrógeno que en HPzAm4DH y las tiosemicarbazonas monosustituídas sobre el nitrógeno tioamida se situaba sobre N3, ahora se sitúa sobre N2, formando enlaces de hidrógeno intramoleculares con el N1 de la pirazina y el átomo de azufre tiocarbonilo, dando lugar a una disposición bifurcada^(1,9-15). En esta disposición, el anillo pirazínico está más próximo a la molécula de tiosemicarbazona de lo que lo estaba en las tiosemicarbazonas con disposición tipo E.

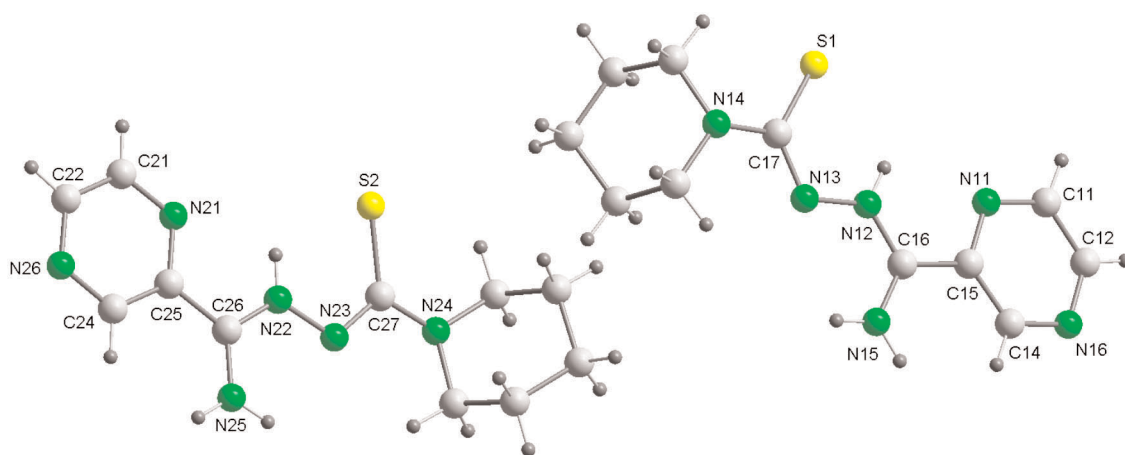


Fig. 5.5: Estructura cristalina de HPzAm4Pip

Las distancias y ángulos de enlace de la tiosemicarbazona dependen de varios factores, como el tipo de isómero presente, los distintos sustituyentes sobre el N4 y sobre el C6, o la presencia de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares. Así, distintos ligandos derivados de 2-formilpiridina, 2-acetilpiridina y 2-piridininformamida tiosemicarbazona, presentan alguna variación en estos parámetros^(1-5,9,15-17).

Comparando las distancias de enlace de los ligandos con conformación tipo E, podemos llegar a las siguientes conclusiones:

La distancia de enlace C6-N2 imínico (Tabla 5.1) es similar en todos los ligandos con disposición tipo E, situándose ligeramente por debajo de 1.3 Å, por lo que la presencia de los grupos metilo y etilo no parece tener gran influencia sobre dicho enlace, tal como sucede en las tiosemicarbazonas análogas con piridina⁽¹⁾ como anillo heterocíclico.

La distancia C6-N2, entre 1.281 y 1.294 Å, debería corresponder a un doble enlace, aunque la presencia de formas resonantes C6-N2=N3, alargan el enlace C6-N2 y acortan el N2-N3, por lo que el enlace C6-N2 es ligeramente mayor de lo esperado para un doble enlace C-N puro, al contrario de lo que sucede con el enlace N2-N3, cuya longitud es menor de la de un enlace sencillo N-N, que se situaría en torno a 1.44 Å^(1-4,18,19).

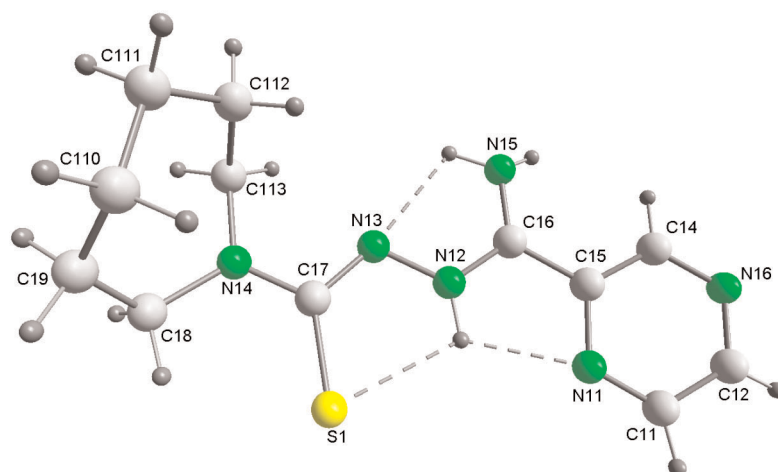


Fig. 5.6a: Estructura cristalina de una molécula de HPzAm4Hexim

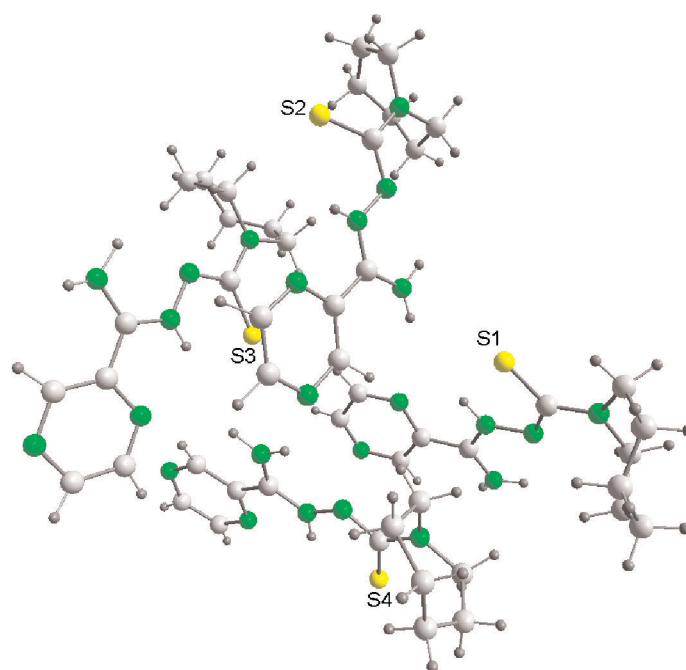


Fig. 5.6b: Estructura cristalina de la unidad asimétrica de HPzAm4Hexim

La distancia de enlace N2-N3 en las tiosemicarbazonas con disposición tipo **E** se sitúa en el intervalo 1.380-1.401 Å, siendo valores acordes con los encontrados en tiosemicarbazonas similares. Sin embargo, estas distancias resultan considerablemente menores que las típicas de un enlace simple N-N puro. Este acortamiento del enlace N2-N3 puede explicarse por la existencia de deslocalización de carga en la molécula, tanto en la cadena tiosemicarbazona como en el anillo heterocíclico.

Con respecto a las distancias N3-C7 y C7-N4 para HPzAm4DH y las tiosemicarbazonas monosustituidas sobre N4, se sitúan, respectivamente, en los intervalos 1.342-1.363 Å y 1.313-1.329 Å. En ambos casos, estas distancias de enlace son más cortas que la que cabría esperar para un enlace sencillo C(sp²)-N, que sería de 1.446 Å, calculada como la suma de los radios covalentes del C(sp²) y del N, lo que indica un carácter parcial de doble enlace. Para todas las tiosemicarbazonas tipo E la distancia N3-C7 es mayor que la C7-N4, lo que denota la existencia de un mayor grado de multiplicidad de enlace C7-N4 y una mayor deslocalización electrónica en el extremo de la molécula⁽²⁰⁾.

Las distancias de enlace C-S para los ligandos HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E se sitúan entre 1.683 y 1.694 Å, siendo notablemente más cortas que la distancia usual de un enlace simple C-S (1.82 Å) pero mayor que la un doble enlace (1.56 Å) citada por Sutton, debido a la conjugación del sistema⁽¹⁶⁾. Esto significa que existe un carácter parcial de doble enlace, cuya justificación puede deducirse de la participación de varias formas canónicas⁽²¹⁾ (Fig. 5.7), lo que también explica lo que sucede con las distancias de enlace estudiadas anteriormente.

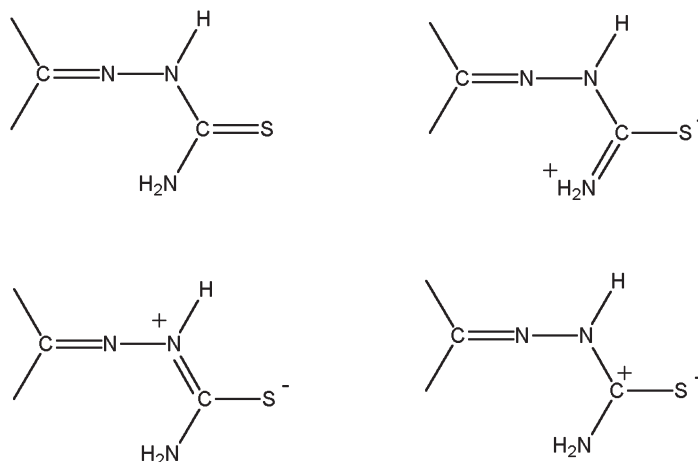


Fig. 5.7

Sin embargo, este valor está de acuerdo con los encontrados para otras tiosemicarbazonas monosustituidas, como las derivadas de 2-piridininformamida tiosemicarbazona⁽¹⁻⁴⁾.

Comparando las distancias de enlace de HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E con las de las tiosemicarbazonas disustituidas, se observan variaciones importantes, lo cual se debe a su distinta conformación.

Así, la distancia C6-N2 en HPzAm4DM, HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim aumenta con respecto a los ligandos monosustituidos, sobre todo en el caso del ligando HPzAm4Pip, con una distancia de enlace media de 1.315 Å, mientras que toma un valor de 1.299(2) Å para el HPzAm4DM y 1.302 Å de distancia media para las cuatro moléculas cristalográficamente independientes en HPzAm4Hexim.

TABLA 5.2: Ángulos de enlace (°) más significativos en las tiosemicarbazonas libres derivadas de la 2-pirazinaformamida

	N(1)-C(5)- C(4)	C(4)-C(5)- C(6)	N(1)-C(5)- C(6)	C(5)-C(6)- N(2)	C(6)-N(2)- N(3)	N(2)-N(3)- C(7)	N(3)-C(7)- S(1)	N(3)-C(7)- N(4)	S(1)-C(7)- N(4)
HPzAm4DH·H ₂ O	119.7(5)	121.2(5)	119.0(5)	114.0(5)	118.8(4)	116.9(4)	120.4(4)	115.6(5)	124.0(4)
HPzAm4DH·½MeOH	120.9(3)	121.1(3)	118.0(3)	115.7(3)	115.7(3)	118.2(3)	120.3(3)	116.3(3)	123.5(3)
	121.9(3)	121.3(3)	116.8(3)	114.9(3)	113.5(2)	118.7(3)	120.2(3)	116.3(3)	123.5(3)
HPzAm4M	121.25(17)	121.96(18)	116.79(17)	116.02(17)	116.08(16)	118.48(15)	119.46(14)	116.74(16)	123.79(15)
HPzAm4M·2H ₂ O	121.22(18)	121.54(18)	117.22(18)	115.78(17)	116.74(16)	118.44(16)	120.10(15)	116.74(18)	123.16(16)
HPzAm4E	121.5(3)	121.9(3)	116.5(3)	116.2(3)	116.2(3)	119.2(3)	117.6(3)	116.1(3)	126.3(3)
HPzAm4DM	122.03(16)	122.64(16)	115.32(14)	117.73(15)	120.83(14)	111.65(14)	124.93(13)	114.58(15)	120.48(13)
HPzAm4Pip	121.9(5)	122.0(4)	116.1(4)	116.0(4)	121.3(4)	112.6(4)	123.8(3)	115.5(4)	120.7(3)
	121.2(5)	122.3(4)	116.6(4)	116.2(4)	121.6(4)	112.1(4)	124.2(3)	114.9(4)	120.9(3)
HPzAm4Hexim	120.7(5)	123.7(5)	115.6(5)	116.7(5)	120.7(5)	112.1(5)	124.0(5)	113.1(5)	123.0(5)
	120.4(5)	122.6(5)	117.1(5)	117.3(5)	119.8(5)	111.2(5)	124.2(5)	115.0(6)	120.8(5)
	121.3(5)	123.6(5)	115.0(5)	117.3(5)	121.5(5)	109.9(5)	124.5(5)	113.6(5)	121.9(4)
	121.0(5)	121.5(5)	117.4(5)	117.5(5)	120.3(5)	112.1(5)	124.3(5)	113.0(6)	122.8(5)

Por otra parte, la distancia N2-N3 se acorta ligeramente en las tiosemicarbazonas disustituidas respecto a los ligandos con configuración tipo E, tal como sucede en los derivados de la 2-piridininformamida tiosemicarbazona⁽¹⁾, situándose entre 1.36-1.38 Å. Sin embargo, las mayores diferencias en cuanto a las distancias de enlace entre las tiosemicarbazonas tipo E y tipo E' suceden en los enlaces N3-C7, C7-S y C7-N4. Así, el enlace N3-C7 se sitúa en torno a 1.33-1.34 Å en las tiosemicarbazonas disustituidas, siendo más corto que el C7-N4, que ahora se alarga respecto a lo que sucedía en las tiosemicarbazonas tipo E, con distancias de enlace en torno a 1.35 Å. Estos cambios se explican tanto por el hecho de que no existe ningún átomo de hidrógeno sobre N4, lo que hace que su enlace con C7 se debilite, como por la disposición de la tiosemicarbazona, que ahora es tipo E', por lo que no existe ningún átomo de hidrógeno sobre N3, provocando que dicho átomo forme enlaces más fuertes con N2 y con C7. Por lo que respecta al enlace C7-S, en las tiosemicarbazonas disustituidas se produce un debilitamiento de dicho enlace y un consecuente incremento de la distancia entre los dos átomos, debido a que, desde el punto de vista formal, la unión C7-S se convierte en un enlace sencillo⁽⁹⁻¹⁵⁾, situándose por encima de 1.71 Å.

Los átomos correspondientes al grupo tiosemicarbazona (C6-N2-N3-C7-S-N4) de la molécula de HPzAm4DH·H₂O tienen una desviación media respecto al plano principal de 0.0234 Å. Para las dos moléculas de tiosemicarbazona de HPzAm4DH·½MeOH, las desviaciones medias son de 0.0590 y 0.1159 Å, respectivamente, para HPzAm4M de 0.0438 Å, para HPzAm4M·2H₂O de 0.0402 Å y para HPzAm4E de 0.0512 Å. En consecuencia, para las tiosemicarbazonas no disustituidas sobre N4 puede considerarse que los átomos que forman parte de la cadena de tiosemicarbazona están contenidos en un plano, como sucede en otras tiosemicarbazonas similares^(1-4,22).

En el caso de las tiosemicarbazonas disustituidas, podemos llegar a la misma conclusión, ya que los valores de las desviaciones medias de los átomos de la cadena tiosemicarbazona respecto al plano de mínimos cuadrados que los contiene se sitúan entre 0.0115 y 0.0741 Å, siendo la molécula que mayor desviación presenta respecto a la planaridad en la cadena tiosemicarbazona la de HPzAm4DM.

Por otra parte, el anillo pirazínico también se puede considerar plano, con desviaciones medias de los átomos respecto al plano de mínimos cuadrados del anillo menores de 0.015 Å.

El plano del anillo pirazínico forma un ángulo diédrico de 3.61(0.27)° respecto al que contiene al grupo tiosemicarbazona en la estructura cristalina de HPzAm4DH·H₂O, y de 10.74(0.11)° y 17.45(0.20)° en las dos moléculas de ligando de HPzAm4DH·½MeOH. Para el resto de tiosemicarbazonas, el ángulo entre el anillo pirazínico y el plano del grupo tiosemicarbazona se sitúa en el intervalo 2.43(0.38)° y 13.52(0.27)°, por lo que ambos grupos son bastante paralelos en todas las tiosemicarbazonas, lo que confiere a toda la molécula una estructura prácticamente plana. De los ángulos que forman el anillo heterocíclico y la molécula de tiosemicarbazona no se puede

establecer ninguna tendencia en relación a la influencia de los distintos grupos presentes sobre N4.

Respecto a los ángulos de enlace más importantes entre los átomos de las moléculas de ligando (Tabla 5.2), cabe destacar, en primer lugar, la influencia del grupo situado sobre C6. Así, en estudios previos con tiosemicarbazonas similares, se ha observado que la presencia de un grupo más voluminoso (acetil en vez de un hidrógeno unido al C6) es la causa de un ángulo C5-C6-N2 5.8° mayor y de un ángulo 4.3° menor en el HFo4M con respecto al HAc4E, mientras que las variaciones en los ángulos restantes son claramente menores⁽⁹⁾.

El cambio de alguno de estos grupos por un NH₂, para los ligandos HPzAm4M y HPzAm4E, supone una situación intermedia entre la encontrada para HFo4M y HAc4E para el enlace C5-C6-N2^(1,3,4), aunque más próxima al derivado de 2-acetilpiridina tiosemicarbazona, con ángulos de enlace que se sitúan en torno a 116°, mientras que para el ligando HPzAm4DH ese ángulo es muy similar al encontrado en HAc4E. Por lo que respecta al ángulo C(6)-N(2)-N(3) en los ligandos HPzAm4M y HPzAm4E, que toma valores entre 116 y 117°, éste es mayor respecto al encontrado en HFo4M pero menor que el observado en HAc4E^(1,3,4), mientras que para el ligando HPzAm4DH, en la estructura cristalina HPzAm4DH·H₂O, el valor de dicho ángulo se aproxima al del ligando HAc4E y para HPzAm4DH·½MeOH, el valor del ángulo para las dos moléculas cristalográficamente independientes se acerca al del HFo4M. Esto se aprecia gráficamente en la Fig. 5.8.

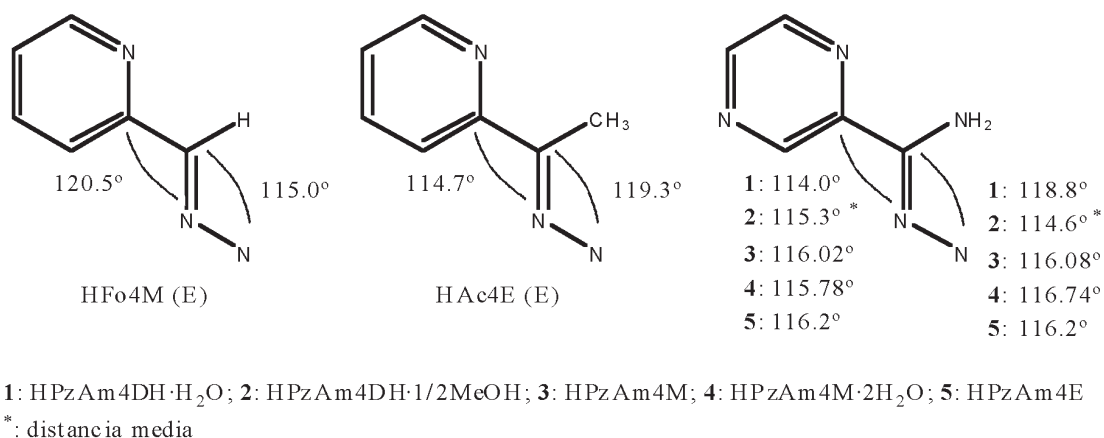
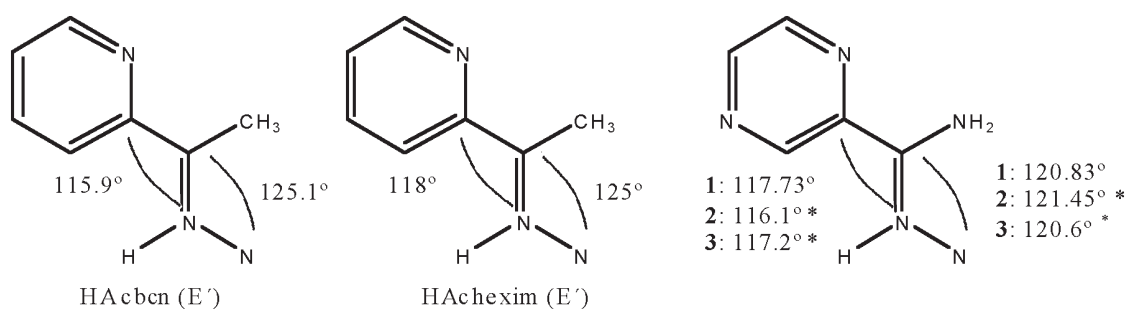


Fig. 5.8: Ángulos de enlace en tiosemicarbazonas no disustituidas sobre N(4)

Comparando ahora los ángulos en las tiosemicarbazonas disustituidas sobre N4 (HPzAm4DM, HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim) con los encontrados en otras tiosemicarbazonas disustituidas derivadas de 2-acetil piridina, HAcbcn⁽¹⁵⁾ y HAchexim⁽⁹⁾, que también presentan una estructura tipo E' bifurcada, se observa que el ángulo C5-C6-N2 para las tiosemicarbazonas disustituidas cristalinas obtenidas en esta Tesis Doctoral es

mayor que el encontrado en HAcbcn y HAchexim, y muy similar al de otras tiosemicarbazonas disustituidas obtenidas en nuestro Grupo de Investigación^(1,10-12). En el caso del ángulo C6-N2-N3, éste es claramente menor del observado en los derivados de 2-acetilpiridina, y también ligeramente inferior al encontrado en las tiosemicarbazonas disustituidas derivadas de 2-piridininformamida tiosemicarbazona^(1,10-12).



1: HPzAm4DM; 2: HPzAm4Pip; 3: HPzAm4Hexim

*: distancia media

Fig. 5.9: Ángulos de enlace en tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4)

Comparando los ángulos de enlace de las tiosemicarbazonas tipo E con los de las tiosemicarbazonas disustituidas (tipo E'), se observa que, en las disustituidas sobre N4, los ángulos C6-N2-N3 y N3-C7-S se hacen mayores respecto a HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E, siendo menores los ángulos de enlace N2-N3-C7 y N3-C7-N4 en las tiosemicarbazonas disustituidas. Esto es debido a que el azufre del grupo tiocarbonilo está implicado en enlace de hidrógeno intramolecular con el hidrógeno situado sobre N2, por lo que en las tiosemicarbazonas disustituidas sobre N4 el enlace C7-S se sitúa en *cis* respecto a N2-N3, lo que origina las variaciones de los ángulos citados anteriormente.

TABLA 5.3: Distancias (Å) y ángulos de los enlaces de hidrógeno en HPzAm4DH·H₂O

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13A)...O(1)#1	1.05	1.87	2.913(5)	169.8
N(14)-H(14A)...N(16)#2	1.01	1.97	2.948(6)	163.4
N(14)-H(14B)...S(1)#3	1.07	2.83	3.662(5)	135.3
N(15)-H(15A)...O(1)#1	0.93	2.13	2.962(6)	149.2
N(15)-H(15B)...N(11)#4	0.87	2.47	3.168(6)	137.3
O(1)-H(1A)...S(1)#5	0.88	2.61	3.348(4)	141.5

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $x-1, y, z$; #2: $-x+1, y+1/2, -z+1/2$; #3: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$;

#4: $-x-1, -y, -z$; #5: $-x+1, -y+1, -z$

TABLA 5.4: Distancias (Å) y ángulos de los enlaces de hidrógeno en HPzAm4DH·½MeOH

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13A)...O(1)	0.87(3)	2.91(3)	3.577(5)	135(2)
N(14)-H(14A)...S(2)#1	0.99(3)	2.68(4)	3.460(3)	136(3)
N(14)-H(14B)...S(1)#1	0.84(3)	2.79(3)	3.560(3)	153(3)
N(15)-H(15A)...N(11)	0.85(3)	2.39(3)	2.720(4)	104(2)
N(15)-H(15A)...S(2)#2	0.85(3)	2.65(3)	3.391(3)	147(3)
N(15)-H(15B)...N(26)#3	0.89(3)	2.14(3)	3.009(4)	166(2)
N(23)-H(23A)...N(21)#4	0.97(4)	2.43(4)	3.372(4)	163(3)
N(24)-H(24A)...S(1)#5	0.92(4)	2.95(4)	3.695(3)	139(3)
N(24)-H(24B)...N(11)#6	0.83(3)	2.25(3)	3.076(4)	171(3)
N(25)-H(25A)...S(1)#4	0.78(3)	2.80(3)	3.525(3)	156(3)
O(1)-H(1)...N(16)#7	0.88(3)	1.92(3)	2.785(4)	169(3)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: -x+1, -y, -z; #2: x-1, y+1, z; #3: x-1, y, z; #4: -x+1, -y, -z+1

#5: x+1, y, z; #6: x+1, y-1, z; #7: -x+1, -y+1, -z

En todas las estructuras cristalinas de los ligandos se pueden encontrar distintas interacciones de enlace de hidrógeno intermoleculares (Tablas 5.3 a 5.10) entre moléculas de tiosemicarbazona que forman parte del monocristal, donde están implicados los protones N(4)H, N(5)H₂ y N(3)H en el caso de las tiosemicarbazonas no disustituidas sobre N4 y solamente los protones N(5)H₂ en el caso de las tiosemicarbazonas disustituidas. Estos puentes de hidrógeno intermoleculares se producen generalmente con el átomo de azufre o los átomos de nitrógeno (N1 y N6) de la pirazina de moléculas de tiosemicarbazona adyacentes, aunque en el caso de la estructura cristalina de HPzAm4E los enlaces de hidrógeno se producen entre uno de los protones N(5)H₂ de una molécula de tiosemicarbazona y los átomos de nitrógeno azometino (N2) y tioamida (N4) de una molécula vecina.

En los casos donde existen moléculas de agua o metanol en la estructura cristalina, los átomos de oxígeno de dichas moléculas participan también en la formación de enlaces de hidrógeno.

TABLA 5.5: Distancias (Å) y ángulos de los enlaces de hidrógeno en HPzAm4M

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13A)...S(1)#1	0.95	2.45	3.3709(18)	164.8
N(14)-H(14A)...N(16)#2	0.93	2.36	3.125(2)	139.2
N(15)-H(15A)...S(1)#1	0.82	2.80	3.2897(19)	120.1

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: -x, -y+2, -z; #2: -x+1, y+½, -z+½

TABLA 5.6: Distancias (Å) y ángulos de los enlaces de hidrógeno en HPzAm4M·2H₂O

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13A)...O(1)#1	0.89	2.14	3.032(2)	175.3
N(14)-H(14A)...S(1)#2	0.95	2.74	3.4360(19)	130.5
N(15)-H(15A)...O(1)#1	0.89	2.06	2.936(2)	165.7
N(15)-H(15B)...N(11)#3	0.84	2.60	3.288(3)	139.8
O(1)-H(1A)...O(2)	0.94	1.89	2.819(3)	170.9
O(1)-H(1B)...S(1)#4	0.94	2.77	3.4771(19)	132.8
O(2)-H(2A)...N(16)#1	0.93	2.04	2.912(3)	154.7
O(2)-H(2B)...S(1)	0.99	2.41	3.392(2)	172.8

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; #2: $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$

#3: $-x+3, -y+1, -z+1$; #4: $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$

Por lo que respecta a los enlaces de hidrógeno intramoleculares en los ligandos, hay que diferenciar claramente las tiosemicarbazonas no disustituidas sobre N4 de las que sí están disustituidas.

Así, en las estructuras cristalinas de los ligandos no disustituídos sobre N4, la única interacción de enlace de hidrógeno intramolecular se produce en la estructura cristalina de HPzAm4DH· $\frac{1}{2}$ MeOH, donde uno de los átomos de hidrógeno situado sobre N5 interacciona con el átomo de nitrógeno N1 de la pirazina.

TABLA 5.7: Distancias (Å) y ángulos de los enlaces de hidrógeno en HPzAm4E

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13A)...N(16)#1	0.91	2.60	3.443(5)	154.3
N(14)-H(14A)...S(1)#2	0.88	2.88	3.601(4)	140.2
N(15)-H(15A)...N(12)#3	1.01	2.39	3.094(5)	126.0
N(15)-H(15A)...N(14)#3	1.01	2.59	3.581(5)	166.5

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $-x+1/2, y+1, z-1/2$; #2: $x, y-1, z$; #3: $-x+1/2, y, z-1/2$

TABLA 5.8: Distancias (Å) y ángulos de los enlaces de hidrógeno en HPzAm4DM

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(12)-H(12A)...S(1)	0.99	2.35	2.8384(15)	109.3
N(15)-H(15A)...N(13)	1.03	2.19	2.681(2)	107.4
N(15)-H(15B)...S(1)#1	1.00	2.53	3.4577(17)	154.7

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $-x+1, -y+1, -z$

Sin embargo, en las tiosemicarbazonas disustituidas, las interacciones de puente de hidrógeno intramolecular cobran mucha más importancia ya que son determinantes en la estructura de los ligandos. Así, al estar ahora protonado el nitrógeno azometino y no el pirazínico, se produce un enlace de hidrógeno intramolecular entre dicho N(2)H y el átomo de azufre de la tiosemicarbazona, con una distancia N(2)-H...S en torno a 2.3 Å y un ángulo comprendido entre 108 y 122°. Por otra parte, como el nitrógeno hidrazínico N3 ya no está unido directamente a ningún átomo de hidrógeno en las tiosemicarbazonas disustituidas, ahora puede participar en un enlace de hidrógeno intramolecular con uno de los protones N(5)H₂, con distancias N(5)-H...N(3) en torno a 2.2 Å y un ángulo próximo a 110° en HPzAm4DM y HPzAm4Hexim, estabilizando la estructura cristalina de estos ligandos.

TABLA 5.9: Distancias (Å) y ángulos de los enlaces de hidrógeno en HPzAm4Pip

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(12)-H(12A)...S(1)	0.86	2.35	2.832(4)	115.6
N(15)-H(15A)...S(1)#1	0.86	2.81	3.572(5)	147.8
N(15)-H(15B)...S(2)#2	0.86	2.82	3.420(5)	128.2
N(22)-H(22A)...S(2)	0.86	2.34	2.829(4)	116.2
N(25)-H(25A)...S(2)#3	0.86	2.79	3.544(5)	147.5
N(25)-H(25B)...S(1)#4	0.86	2.79	3.403(5)	129.4

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: x, -y+3, z+1/2; #2: x, y, z+1

TABLA 5.10: Distancias (Å) y ángulos de los enlaces de hidrógeno en HPzAm4Hexim

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(12)-H(12A)...S(1)	0.95	2.36	2.810(5)	108.6
N(15)-H(15A)...N(13)	0.92	2.17	2.643(7)	110.7
N(15)-H(15A)...N(36)#1	0.92	2.48	3.136(8)	128.4
N(15)-H(15B)...N(21)#2	0.72	2.52	3.130(6)	143.9
N(22)-H(22A)...S(2)	0.76	2.36	2.797(5)	117.4
N(25)-H(25A)...N(23)	0.85	2.23	2.668(8)	112.0
N(25)-H(25A)...N(46)#3	0.85	2.38	2.993(8)	130.1
N(25)-H(25B)...S(1)	0.83	3.01	3.520(6)	121.6
N(32)-H(32A)...S(3)	0.88	2.27	2.787(5)	118.1
N(35)-H(35A)...N(16)#4	1.05	2.29	3.089(7)	131.7
N(35)-H(35B)...N(41)#4	0.80	2.46	3.107(6)	139.2
N(42)-H(42A)...S(4)	0.88	2.24	2.805(5)	121.7
N(45)-H(45A)...N(26)	0.93	2.20	2.974(8)	139.9
N(45)-H(45B)...N(31)	0.94	2.65	3.426(8)	139.4
N(45)-H(45B)...S(3)	0.94	2.94	3.476(6)	117.4

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: x-1, y, z-1; #2: x, y, z-1; #3: x-1, y, z; #4: x, y, z+1

5.2. Complejos de níquel, paladio y platino

5.2.1. Níquel

El Ni(II) forma un gran número de complejos con número de coordinación desde 4 a 6. Los ligandos con átomos donadores blandos, como aquellos que poseen P y S, conducen en muchas ocasiones a complejos con un índice de coordinación 4, generalmente con geometría plano-cuadrada. En el caso de complejos de Ni(II), tampoco es infrecuente la existencia de un índice de coordinación 5, a diferencia de sus homólogos el Pd y Pt(II), aunque son más numerosos los complejos con índice de coordinación 6.

5.2.1.1. Complejos con número de coordinación 4

Las distancias y ángulos de enlace más importantes de los complejos con índice de coordinación 4 cuya estructura cristalina se ha podido resolver se encuentran en las tablas 5.11 a 5.14.

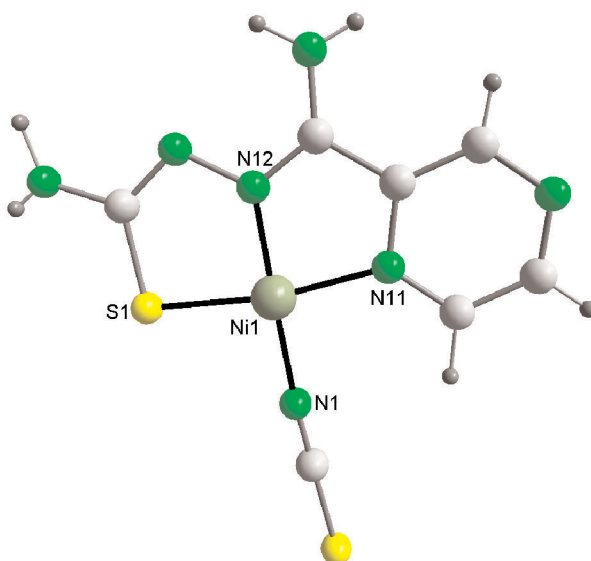


Fig. 5.10: Estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$

El compuesto $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$ (Fig. 5.10), fue obtenido como producto cristalino de la reacción entre HPzAm4DH y acetato de níquel(II) en etanol, mientras que el complejo cristalino $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})\text{Cl}]$ (Fig. 5.11) se obtuvo por recristalización del compuesto metálico pulverulento $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Cl}_2]$ en etanol. En ambos casos, la tiosemicarbazona se encuentra desprotonada y actúa como ligando tridentado aniónico N,N,S a través de los átomos de nitrógeno pirazínico (N1), imínico (N2) y del azufre tiolato^(9,23). La cuarta posición de coordinación está ocupada por un átomo de nitrógeno del grupo tiocianato^(15,24,25) en

el $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$ y por un átomo de cloro^(23,26,27) en el $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})\text{Cl}]$, dando lugar a entornos de coordinación plano-cuadrados respecto al átomo metálico.

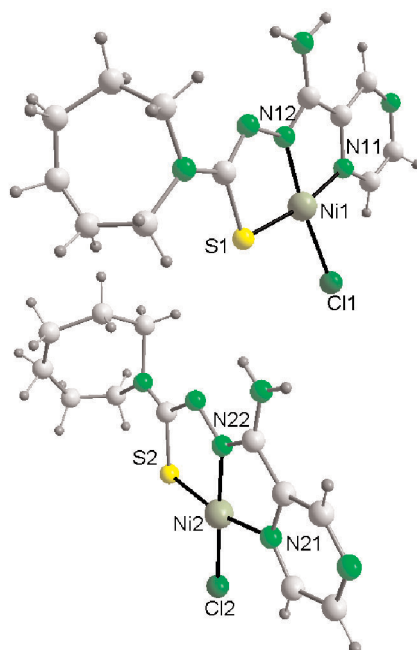


Fig. 5.11: Estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})\text{Cl}]$

A efectos de discusión de los parámetros de enlace, no analizaremos los valores encontrados en el complejo cristalino $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})\text{Cl}]$, dado el desorden estructural encontrado para dicho compuesto.

En la estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$, se aprecia un entorno plano-cuadrado para el centro metálico, con una desviación media de los átomos que coordinan al átomo metálico respecto al plano de mínimos cuadrados de 0.0107 \AA , situándose el átomo de níquel 0.048 \AA por encima del plano formado por los átomos unidos a él.

Por otra parte, el anillo pirazínico (N1-C1-C2-N6-C4-C5) y el grupo tiosemicarbazona (C6-N2-N3-C7-S-N4) pueden considerarse planos, con valores de Rms de 0.0022 y 0.0125 \AA respectivamente, siendo el átomo de nitrógeno hidrazínico (N3) el que más se desvía del plano medio de la tiosemicarbazona. Cabe destacar que el ángulo diédrico formado por los planos de mínimos cuadrados del anillo pirazínico y de la molécula de tiosemicarbazona es de $1.23(0.05)^\circ$, lo que nos indica que la molécula es esencialmente plana⁽²⁴⁾. Este valor tan pequeño del ángulo diédrico puede deberse a que, con la coordinación del ligando aniónico, se produce una mayor conjugación y deslocalización de carga electrónica π a lo largo de toda la molécula de ligando, lo que conduce a una gran planaridad entre los anillos quelato que se forman al producirse la coordinación⁽²⁸⁾.

Respecto a los valores de las distancias de enlace del ligando (Tabla 5.11) en el complejo cristalino $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$, cabe destacar un ligero aumento de las distancias de enlace C6-N2 y N2-N3 respecto al ligando de partida, mientras que se produce un aumento más importante de las distancias C7-S y C7-N4, como consecuencia de la desprotonación y coordinación del ligando a través del átomo de azufre, siendo la única distancia que disminuye respecto a la encontrada en las estructuras cristalinas para el ligando libre la del enlace N3-C7, que se acorta claramente como consecuencia de que, con la desprotonación del ligando y el comportamiento de éste como *tiolato*, pasa a ser formalmente un doble enlace^(9,15,23,24). Los valores de las distancias de enlace C6-N2 (1.300(6) Å) y N3-C7 (1.305(6) Å) nos indican que ambos tienen un elevado carácter de doble enlace, mientras que la distancia C7-N4 (1.362(6) Å) nos indica que, formalmente, se trata de un enlace sencillo. Por lo que respecta al enlace C7-S, con una distancia de enlace de 1.747 Å, ésta se encuentra en el intervalo de los valores habituales encontrados para una tiosemicarbazona actuando en su forma *tiolato*, siendo formalmente un enlace sencillo^(9,15,23-27).

TABLA 5.11: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos plano-cuadrados de níquel $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})\text{Cl}]$

	$[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$	$[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})\text{Cl}]$
C(6)-N(2)	1.300(6)	1.150(4) 1.263(4)
N(2)-N(3)	1.403(5)	1.577(5) 1.379(4)
N(3)-C(7)	1.305(6)	1.314(4) 1.372(4)
C(7)-S	1.747(6)	1.749(4) 1.787(3)
C(7)-N(4)	1.362(6)	1.294(5) 1.089(5)

Si consideramos los valores de los ángulos de enlace de la molécula de ligando (Tabla 5.12) en el compuesto $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$, se puede apreciar un aumento de los ángulos C4-C5-C6 y N3-C7-S respecto al ligando de partida, mientras que se hacen menores los ángulos C4-C5-C6, C5-C6-N2 y, sobre todo, se produce una disminución considerable en los ángulos N1-C5-C6, N2-N3-C7 y S-C7-N4, como consecuencia de la coordinación a través del nitrógeno pirazínico (N1), nitrógeno azometino (N2) y azufre tiolato, y también debido al cambio en la conformación del ligando al producirse la coordinación, que pasa de una disposición tipo E en la tiosemicarbazona libre a una disposición E' como requisito por la coordinación. Estos valores para los ángulos de la

tiosemicarbazona son similares a los encontrados en complejos planocuartados similares de níquel(II) con tiosemicarbazonas actuando como ligando tridentado aniónico N,N,S^(9,15,29,30).

TABLA 5.12: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos plano-cuadrados de níquel [Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH y [Ni(PzAm4Hexim)Cl]

	[Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH	[Ni(PzAm4Hexim)Cl]
N(1)-C(5)-C(4)	120.3(5)	117.5(3) 115.5(3)
C(4)-C(5)-C(6)	125.8(5)	127.7(2) 133.3(2)
N(1)-C(5)-C(6)	113.9(4)	114.6(2) 110.3(3)
C(5)-C(6)-N(2)	111.9(4)	101.7(3) 116.8(2)
C(6)-N(2)-N(3)	115.8(4)	107.3(3) 115.7(2)
N(2)-N(3)-C(7)	109.3(4)	115.8(3) 110.8(2)
N(3)-C(7)-S	123.7(4)	119.9(3) 118.0(3)
N(3)-C(7)-N(4)	118.0(5)	120.9(3) 115.0(3)
S-C(7)-N(4)	118.3(4)	119.2(3) 126.9(3)

Respecto a las distancias de enlace en torno al átomo metálico (Tabla 5.13), podemos destacar que las distancias Ni-N2 azometino y Ni-NCS son similares^(15,24,25) (1.833(4) y 1.849(5) Å, respectivamente) y claramente menores que la distancia Ni-N1 pirazínico, de 1.936(4) Å, lo que puede explicarse por la mayor basicidad⁽¹⁵⁾ de los nitrógenos azometino y el del grupo isotiocianato respecto al N1 de la pirazina, ya que el níquel es considerado un centro metálico “duro” que tiende a formar enlaces más fuertes frente a bases más “duras”^(30,31). La distancia Ni-S (2.1560(17) Å) es también similar^(9,15,29-32) a la encontrada en compuestos análogos, y mayor que las distancias Ni-N, consecuencia del mayor tamaño del átomo de azufre.

TABLA 5.13: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en los complejos plano-cuadrados de níquel [Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH y [Ni(PzAm4Hexim)Cl]

	[Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH	[Ni(PzAm4Hexim)Cl]
Ni-N(2)	1.833(4)	1.803(2) 1.840(2)
Ni-N(1)	1.936(4)	1.891(3) 1.880(3)
Ni-S	2.1560(17)	2.1612(14) 2.2166(15)
Ni-X	1.849(5)	2.1636(9) 2.1879(9)

De los ángulos de enlace en torno al átomo metálico para el complejo [Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH (Tabla 5.14), cabe destacar que se desvían ligeramente de la idealidad, sobre todo el ángulo *cis* N2-Ni-N1 (83.50(17)° frente a los 90° para una geometría planocuadrada ideal) y el ángulo *trans* N1-Ni-S (169.94(14)° frente a los 180° ideales), lo que se debe fundamentalmente a las limitaciones conformacionales de la molécula de tiosemicarbazona al formar los dos anillos quelato de cinco miembros tras coordinarse al átomo de níquel(II), tal como sucede en compuestos similares encontrados en la bibliografía^(9,26,29,30).

TABLA 5.14: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en los complejos plano-cuadrados de níquel [Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH y [Ni(PzAm4Hexim)Cl]

	[Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH	[Ni(PzAm4Hexim)Cl]
N(2)-Ni-N(1)	83.50(17)	76.27(16) 85.37(12)
N(2)-Ni-S	86.45(12)	92.72(14) 83.50(9)
N(1)-Ni-S	169.94(14)	168.89(8) 168.47(10)
N(2)-Ni-X	178.70(19)	173.33(10) 173.21(13)
N(1)-Ni-X	95.6(2)	97.57(9) 98.49(11)
S-Ni-X	94.43(15)	93.49(5) 92.32(7)

5.2.1.2. Complejos con índice de coordinación 6

5.2.1.2.1. Tiosemicarbazonas monodesprotonadas

– Estructuras de $[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$

El compuesto cristalino $[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$ se obtuvo como resultado de la reacción de HPzAm4DH con acetato de níquel(II) en etanol y su posterior recrystalización en acetonitrilo, mientras que el complejo cristalino $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$ fue obtenido por recrystalización del compuesto sólido pulverulento $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en dimetilformamida. Ambas estructuras son similares a las encontradas en el derivado de 2-acetilpirazina, $[\text{Ni}(\text{Pz4DM})_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ⁽³³⁾, y de 2-piridininformamida, $[\text{Ni}(\text{Ampip})_2]$ ⁽²⁹⁾, y también son análogas a las de otros complejos octaédricos de Co(III)^(14,34) vistos en la bibliografía.

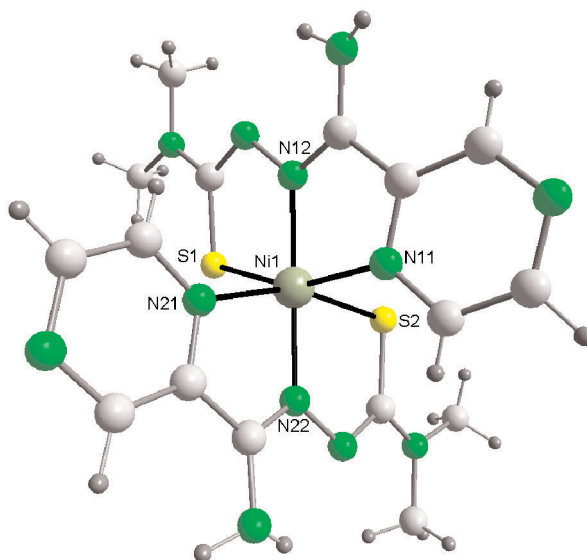
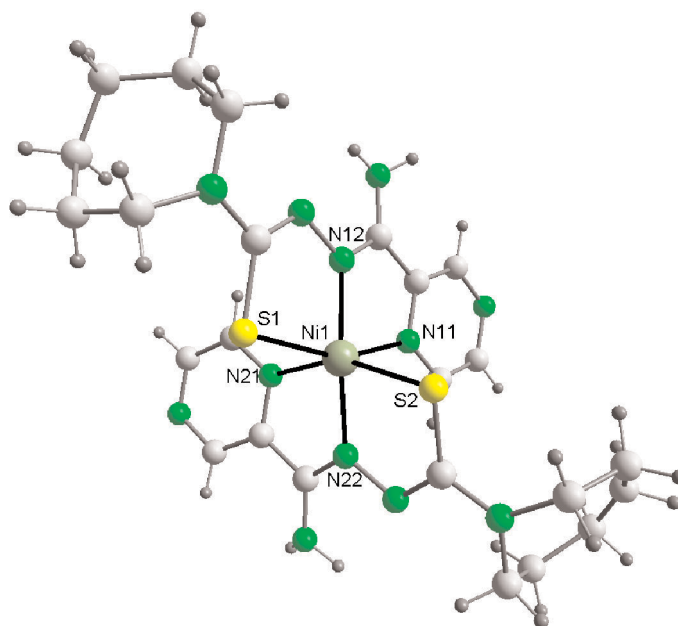


Fig. 5.12: Estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$

En estos dos complejos cristalinos el átomo de níquel(II) está hexacoordinado en una disposición octaédrica distorsionada (Fig. 5.12 y 5.13), resultando *meridional* la coordinación de los dos ligandos tiosemicarbazona debido a la fuerte tendencia de estos ligandos a una disposición plana, con los átomos de nitrógeno azometino, de ambas tiosemicarbazonas en *trans*^(14,29,33-35). La distorsión de la simetría octaédrica hace que los ángulos se alejen de la idealidad. Así, los ángulos *trans* N(11)-Ni(1)-S(1) y N(21)-Ni(1)-S(2) se sitúan entre 156 y 159°, los cuales son significativamente más pequeños que los mismos ángulos para los compuestos $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})] \cdot \text{EtOH}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})\text{Cl}]$ vistos anteriormente. Por otra parte, los ángulos *trans* N(22)-Ni(1)-N(12) son de 166.95(15)° y 170.08(10)°, respectivamente, para los complejos $[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$, lo que también supone un alejamiento de la geometría octaédrica ideal, pero similares a los encontrados en otros complejos octaédricos semejantes del tipo $[\text{Ni}(\text{L})_2]$ ^(29,33).

Fig. 5.13: Estructura cristalina de $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$

Las principales distancias y ángulos de enlace de ambos compuestos cristalinos se recogen en las tablas 5.15 a 5.18.

TABLA 5.15: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la tiosemicarbazona en los complejos $[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$

	$[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$	$[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$
C(16)-N(12)	1.302(6)	1.301(3)
N(12)-N(13)	1.388(5)	1.379(3)
N(13)-C(17)	1.324(6)	1.321(4)
C(17)-S(1)	1.755(5)	1.739(3)
C(17)-N(14)	1.354(6)	1.363(4)
C(26)-N(22)	1.293(6)	1.299(3)
N(22)-N(23)	1.383(5)	1.378(3)
N(23)-C(27)	1.320(6)	1.315(3)
C(27)-S(2)	1.744(5)	1.757(3)
C(27)-N(24)	1.352(6)	1.355(4)

Las distancias y ángulos de enlace entre los átomos de la tiosemicarbazona son similares a los encontrados en otros complejos análogos derivados de 2-piridiniformamida tiosemicarbazonas^(1,29) en los que el átomo de níquel(II) también está unido a dos moléculas de tiosemicarbazona desprotonadas. Por lo que se refiere a las distancias de

enlace, cabe resaltar el alargamiento de las distancias C-S respecto a las tiosemicarbazonas libres, ya que, al estar el ligando desprotonado, la tiosemicarbazona actúa como *tiolato*. Como consecuencia de la pérdida del protón sobre N3, también se incrementa el carácter parcial de doble enlace C7-N3, por lo que dicha distancia se acorta respecto a las tiosemicarbazonas libres, situándose en torno a 1.32 Å. Al producirse la coordinación, se observa que el ángulo N3-C7-N4 se incrementa ligeramente respecto al ligando libre, mientras que los ángulos de enlace C6-N2-N3 y S-C7-N4 disminuyen con la unión al átomo metálico. Sin embargo, estas variaciones en los ángulos son mucho menores respecto a las encontradas para el complejo plano-cuadrado [Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH estudiado anteriormente. Esto se debe, fundamentalmente, a que las tiosemicarbazonas de partida (HPzAm4DM y HPzAm4Hexim) estaban en una disposición tipo E', que es la misma que adoptan en los complejos. La principal diferencia entre las tiosemicarbazonas libres y las que se coordinan al níquel(II) en estos dos compuestos hexacoordinados es que en los complejos cristalinos la tiosemicarbazona está desprotonada, y el lugar que ocupaba el átomo de hidrógeno sobre N2 en la tiosemicarbazona de partida ahora está ocupado por un átomo metálico.

TABLA 5.16: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos [Ni(PzAm4DM)₂] y [Ni(PzAm4Hexim)₂]

	[Ni(PzAm4DM) ₂]	[Ni(PzAm4Hexim) ₂]
N(11)-C(15)-C(14)	119.7(4)	120.1(3)
C(14)-C(15)-C(16)	124.7(4)	125.4(3)
N(11)-C(15)-C(16)	115.6(4)	114.5(2)
C(15)-C(16)-N(12)	114.8(4)	115.6(2)
C(16)-N(12)-N(13)	115.1(4)	115.8(2)
N(12)-N(13)-C(17)	112.4(4)	113.4(2)
N(13)-C(17)-S(1)	125.0(3)	124.8(2)
N(13)-C(17)-N(14)	115.9(4)	116.1(3)
S(1)-C(17)-N(14)	119.1(3)	119.1(2)
N(21)-C(25)-C(24)	120.3(4)	120.3(3)
C(24)-C(25)-C(26)	124.4(4)	124.8(3)
N(21)-C(25)-C(26)	115.3(4)	114.9(2)
C(25)-C(26)-N(22)	115.8(4)	115.6(2)
C(26)-N(22)-N(23)	115.7(4)	115.0(2)
N(22)-N(23)-C(27)	113.1(4)	113.4(2)
N(23)-C(27)-S(2)	124.9(3)	124.4(2)
N(23)-C(27)-N(24)	116.3(4)	115.7(3)
S(2)-C(27)-N(24)	118.8(4)	119.8(2)

Como es de esperar, en estos complejos un número de coordinación 6, las distancias de enlace de los átomos donadores de la tiosemicarbazona al Ni(II) son significativamente mayores que las encontradas para $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$ (con un índice de coordinación cuatro), aunque muy similares a las encontradas en complejos similares^(1,29,33-35). De nuevo las distancias Ni-N1 (mayores de 2.1 Å) son mayores que las Ni-N2 (próximas a 2.0 Å), como consecuencia de la mayor basicidad del nitrógeno azometino respecto al pirazínico, mientras que las distancias Ni-S *tiolato* se sitúan en torno a 2.4 Å.

TABLA 5.17: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en los complejos $[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$

	$[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$	$[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$
Ni(1)-S(1)	2.4065(13)	2.4030(9)
Ni(1)-N(11)	2.128(4)	2.132(2)
Ni(1)-N(12)	1.994(4)	2.002(2)
Ni(1)-S(2)	2.3871(14)	2.4312(8)
Ni(1)-N(21)	2.145(4)	2.156(3)
Ni(1)-N(22)	2.004(4)	2.012(2)

TABLA 5.18: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en los complejos $[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$

	$[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$	$[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$
N(22)-Ni(1)-N(12)	166.95(15)	170.08(10)
N(22)-Ni(1)-N(21)	77.65(15)	77.34(9)
N(12)-Ni(1)-N(21)	93.18(15)	98.83(9)
N(22)-Ni(1)-N(11)	92.38(15)	93.17(9)
N(12)-Ni(1)-N(11)	78.27(15)	77.76(9)
N(21)-Ni(1)-N(11)	90.37(14)	92.53(9)
N(22)-Ni(1)-S(2)	81.08(11)	79.64(7)
N(12)-Ni(1)-S(2)	107.41(12)	104.35(7)
N(21)-Ni(1)-S(2)	158.61(11)	156.80(7)
N(11)-Ni(1)-S(2)	88.27(11)	91.53(7)
N(22)-Ni(1)-S(1)	108.89(11)	107.82(7)
N(12)-Ni(1)-S(1)	80.65(11)	80.84(7)
N(21)-Ni(1)-S(1)	93.64(11)	86.37(8)
N(11)-Ni(1)-S(1)	158.72(11)	158.14(7)
S(2)-Ni(1)-S(1)	95.33(5)	98.05(3)

Los átomos de la pirazina están en una disposición esencialmente plana, al igual que los correspondientes al grupo tiosemicarbazona, aunque en el caso de

$[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$ existe una mayor desviación de la planaridad en los átomos del grupo tiosemicarbazona, sobre todo de los átomos de nitrógeno N2 y N3. Cabe destacar que los planos principales de las tiosemicarbazonas adoptan entre sí ángulos de $89.81(0.07)^\circ$ para $[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$ y $82.11(0.06)^\circ$ para $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})_2]$, lo que indica una mayor distorsión de la geometría octaédrica en el caso del complejo derivado de HPzAm4Hexim, tal como sucede en el complejo análogo derivado de 2-piridinfor-mamida ^4N -hexametilenimintiosemicarbazona, $[\text{Ni}(\text{Amhexim})_2]^{(1)}$, que presenta un ángulo de $82.36(0.12)^\circ$ entre las dos tiosemicarbazonas unidas al metal.

Finalmente, los planos de la pirazina y la tiosemicarbazona para cada ligando forman ángulos comprendidos entre 4 y 18° , por lo que existen variaciones importantes en cuanto a la planaridad de los ligandos.

5.2.1.2.2. Tiosemicarbazonas neutras

Las estructuras de los complejos cristalinos metálicos: $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$, $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMF}$, $[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{SO}_4) \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH}$, $[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{SO}_4) \cdot 2\text{DMF}$, $[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$ y $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2]_3(\text{SO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$ se representan en las Fig. 5.14 a 5.18 y sus distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en las tablas 5.19 a 5.26.

Los complejos cristalinos $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{ClO}_4)_2$ y $[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMF}$ coinciden con el producto obtenido en los sólidos pulverulentos de partida, siendo resultado de las recrystalizaciones de dichos productos pulverulentos no cristalinos en etanol y DMF respectivamente (Fig. 5.14), resultando formalmente análogos a otros compuestos obtenidos con percloratos y nitratos^(1,4,36,37).

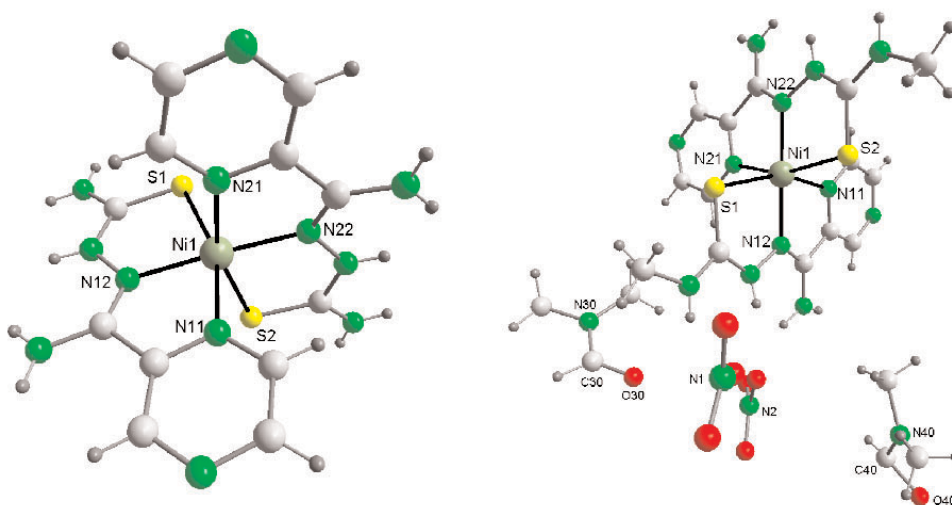


Fig. 5.14: Estructuras cristalinas del catión $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2]^{2+}$ en el complejo $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{ClO}_4)_2$ y del complejo $[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{DMF}$

Sin embargo, el resto de los compuestos cristalinos mencionados anteriormente surgen como resultado de la evolución de un producto pulverulento obtenido inicialmente hacia otro complejo metálico distinto como resultado de la recrystalización. Así, los complejos $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ni}(\text{HPzAM4M})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 5.15) fueron obtenidos a partir de los complejos pentacoordinados pulverulentos $[\text{Ni}(\text{HL})\text{X}_2]$ de partida mediante una recrystalización en metanol, evolucionando desde un entorno de pirámide de base cuadrada inicial hasta un entorno octaédrico, entrando a formar parte de la esfera de coordinación del metal otra molécula de tiosemicarbazona y pasando los átomos de halógeno a actuar como contraiones⁽³⁸⁾.

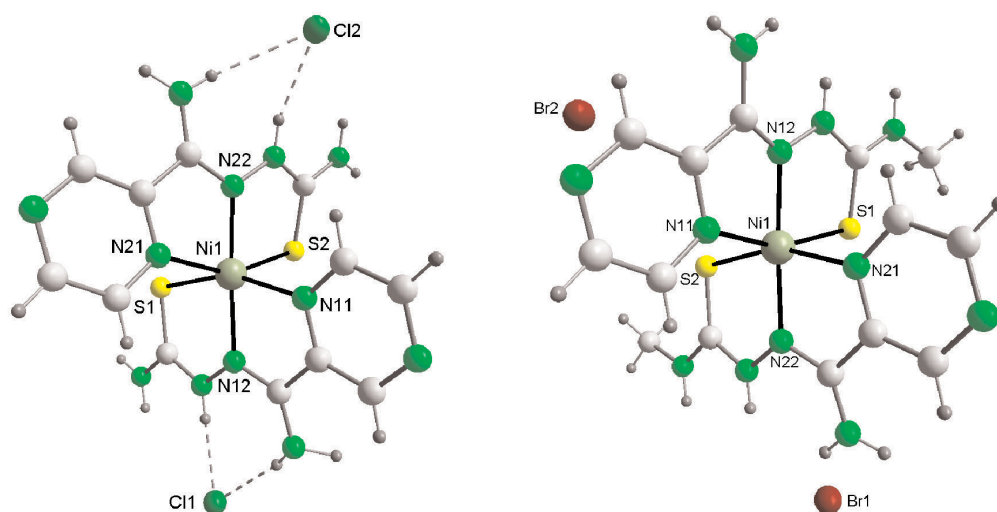


Fig. 5.15: Estructuras cristalinas de los complejos $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ni}(\text{HPzAM4M})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, omitiendo las moléculas de agua.

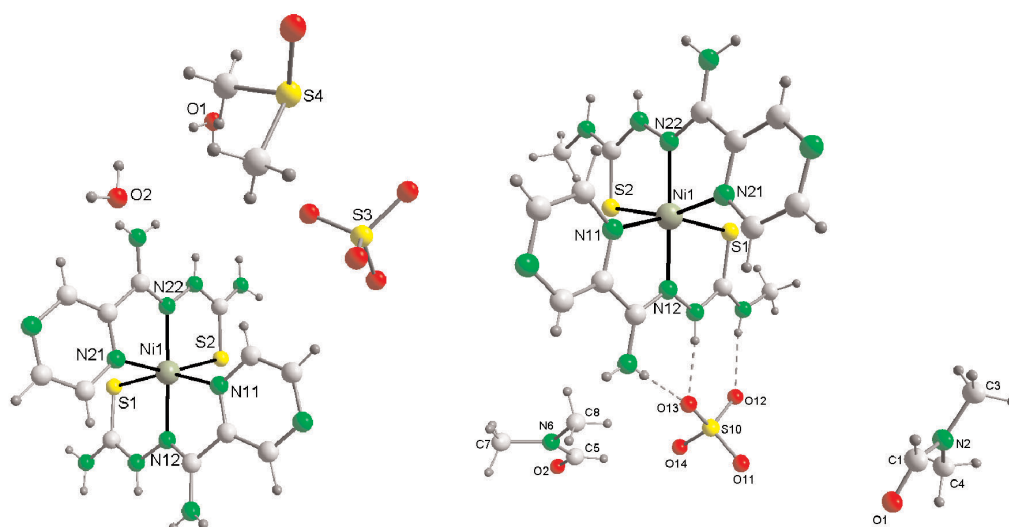


Fig. 5.16: Estructuras cristalinas de los complejos $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ y $[\text{Ni}(\text{HPzAM4M})_2](\text{SO}_4) \cdot 2\text{DMF}$.

El resto de los complejos, que contienen sulfatos en su estructura, se obtienen por recristalización de distintos complejos pulverulentos de níquel(II) que contenían en su estructura haluros, percloratos, nitratos, y acetatos.

En algunos casos el átomo de níquel en el compuesto de partida no estaba hexacoordinado, mientras que sí lo está el sólido cristalino obtenido, lo que nos muestra la facilidad de los complejos de Ni(II) a evolucionar hacia un sistema octaédrico⁽¹⁾.

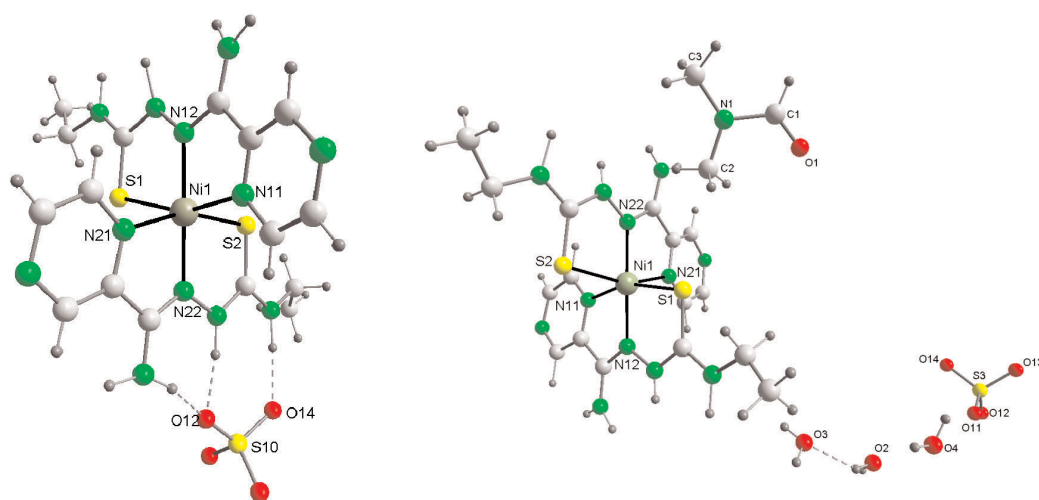


Fig. 5.17: Estructuras cristalinas de los complejos $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, omitiendo las moléculas de disolvente, y $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$.

En esos casos, se produce la oxidación del azufre del grupo tioamida de la tiosemicarbazona a sulfato^(1,39-41), proceso que se discutirá posteriormente. Las estructuras cristalinas correspondientes se pueden observar en las Figuras 5.16 a 5.18.

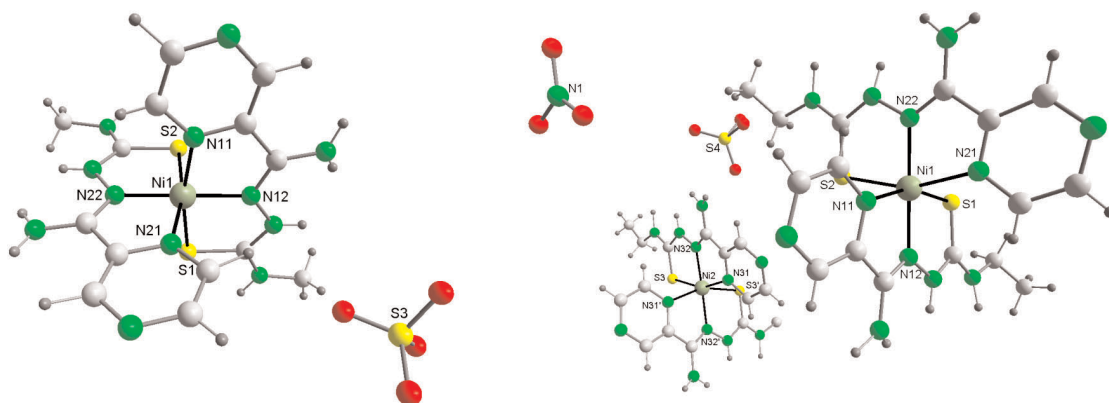


Fig. 5.18: Estructura cristalina de los complejos $[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{SO}_4) \cdot 1/2\text{MeOH}$ y $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2]_3(\text{SO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$.

En estas estructuras cristalinas, el átomo de níquel(II) está unido a dos tiosemicarbazonas, actuando cada una de ellas como ligando tridentado neutro N,N,S a través de los átomos de nitrógeno pirazínico, nitrógeno imínico y azufre tiona. El entorno de coordinación del níquel presenta una geometría octaédrica distorsionada, con cada ligando ocupando un plano meridional^(1,4,36,37). Al igual que sucedía en los complejos de Ni(II) estudiados anteriormente y tal como se observa en los complejos octaédricos derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazona donde la tiosemicarbazona actúa como tridentada neutra^(1,36), el nitrógeno azometino coordina con una distancia Ni-N2 más corta que la del Ni-N1 de la pirazina, siendo ambas bastante más cortas la distancia Ni-S, siendo distancias similares a las encontradas en otros complejos de níquel análogos^(1,4,36,37). Así, la distancia Ni-N2 imínico suele estar en torno a 2.0 Å, la Ni-N1 pirazínico en torno a 2.1 Å y la Ni-S alrededor de 2.4 Å, distancias bastante parecidas a las encontradas para los complejos cristalinos [Ni(PzAm4DM)₂] y [Ni(PzAm4Hexim)₂] discutidos anteriormente.

TABLA 5.19: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a las tiosemicarbazonas neutras en complejos octaédricos de níquel

	C(6)-N(2)	N(2)-N(3)	N(3)-C(7)	C(7)-S	C(7)-N(4)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂	1.286(8)	1.370(7)	1.348(9)	1.681(7)	1.345(9)
	1.287(8)	1.392(7)	1.361(8)	1.689(7)	1.319(8)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](SO ₄)·2H ₂ O·DMSO	1.293(3)	1.380(2)	1.345(3)	1.698(2)	1.322(3)
	1.291(3)	1.382(2)	1.348(3)	1.696(2)	1.327(3)
[Ni(HPzAm4DH) ₂]Cl ₂	1.302(6)	1.362(6)	1.345(7)	1.697(5)	1.321(7)
	1.297(7)	1.379(6)	1.339(7)	1.699(5)	1.321(7)
[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ ·2DMF	1.286(4)	1.385(3)	1.356(4)	1.688(3)	1.328(4)
	1.304(3)	1.382(3)	1.354(4)	1.693(3)	1.329(4)
[Ni(HPzAm4M) ₂](SO ₄)·½MeOH	1.290(8)	1.387(7)	1.300(9)	1.740(7)	1.346(9)
	1.285(8)	1.387(7)	1.312(8)	1.739(6)	1.330(8)
[Ni(HPzAm4M) ₂](SO ₄)·2DMF	1.289(5)	1.382(4)	1.344(5)	1.670(4)	1.341(5)
	1.292(5)	1.372(5)	1.345(5)	1.675(4)	1.326(6)
[Ni(HPzAm4M) ₂]Br ₂ ·2H ₂ O	1.286(8)	1.382(6)	1.350(8)	1.691(6)	1.311(8)
	1.307(8)	1.388(7)	1.360(8)	1.684(6)	1.323(7)
[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄)·5H ₂ O	1.302(6)	1.405(5)	1.354(6)	1.686(5)	1.327(7)
	1.280(6)	1.398(5)	1.377(7)	1.676(5)	1.316(7)
[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄)·3H ₂ O·DMF	1.300(10)	1.385(8)	1.341(10)	1.689(8)	1.338(10)
	1.292(9)	1.380(9)	1.389(9)	1.690(8)	1.333(10)
[Ni(HPzAm4E) ₂] ₃ (SO ₄) ₂ (NO ₃) ₂ ·2EtOH	1.301(2)	1.381(2)	1.344(2)	1.6899(19)	1.352(2)
	1.289(2)	1.395(2)	1.344(2)	1.7053(19)	1.330(2)
	1.285(2)	1.381(2)	1.377(2)	1.676(2)	1.326(2)

TABLA 5.20: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las tiosemicarbazonas neutras en complejos octaédricos de níquel

	N(1)-C(5)- C(4)	C(4)-C(5)- C(6)	N(1)-C(5)- C(6)	C(5)-C(6)- N(2)	C(6)-N(2)- N(3)	N(2)-N(3)- C(7)	N(3)-C(7)- S	N(3)-C(7)- N(4)	S-C(7)- N(4)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂	120.6(6)	125.2(6)	114.1(6)	114.0(6)	119.5(5)	118.1(6)	123.2(5)	115.3(7)	121.5(6)
	120.7(7)	125.1(7)	114.2(6)	113.2(6)	118.4(5)	118.4(5)	122.6(5)	115.5(6)	121.9(6)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](SO ₄) ₂ ·2H ₂ O·DMSO	121.02(19)	123.04(19)	115.93(18)	113.44(17)	118.96(16)	119.10(16)	121.99(16)	115.27(19)	122.74(17)
	120.75(18)	123.88(18)	115.32(17)	113.31(17)	119.18(16)	118.76(16)	122.31(15)	115.78(18)	121.90(16)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](Cl ₂	120.6(5)	122.2(5)	117.2(4)	114.1(4)	119.4(4)	118.6(4)	122.6(4)	116.8(5)	120.5(4)
	120.5(5)	124.1(5)	115.4(5)	112.5(4)	117.9(4)	119.9(4)	120.8(4)	116.8(5)	122.4(4)
[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ ·2DMF	120.5(3)	123.6(3)	115.9(3)	113.7(2)	119.6(2)	118.1(2)	122.7(2)	115.0(2)	122.3(2)
	120.3(3)	124.1(3)	115.6(2)	112.5(2)	119.0(2)	117.9(2)	122.6(2)	115.8(2)	121.6(2)
[Ni(HPzAm4M) ₂](SO ₄) ₂ · ¹ / ₂ MeOH	119.4(6)	126.9(6)	113.7(5)	113.5(5)	118.4(5)	111.2(5)	124.9(5)	119.7(6)	115.3(5)
	120.3(6)	126.3(6)	113.4(6)	113.4(6)	118.0(5)	112.1(5)	123.5(5)	120.1(6)	116.4(5)
[Ni(HPzAm4M) ₂](SO ₄) ₂ ·2DMF	120.8(4)	125.1(3)	114.1(3)	113.6(3)	120.3(3)	118.2(3)	123.7(3)	114.9(3)	121.4(3)
	119.4(4)	125.5(4)	115.1(4)	113.9(3)	120.4(3)	118.8(3)	123.6(3)	115.3(3)	121.1(3)
[Ni(HPzAM4M) ₂](Br ₂ ·2H ₂ O	119.8(6)	125.3(6)	114.9(6)	114.3(5)	120.6(5)	118.5(5)	122.4(5)	116.2(5)	121.4(5)
	120.9(6)	123.8(6)	115.3(5)	112.3(6)	117.2(5)	117.1(5)	123.2(5)	114.1(6)	122.6(5)
[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄) ₂ ·5H ₂ O	121.1(5)	122.5(4)	116.2(4)	111.8(4)	118.8(4)	116.4(4)	123.6(4)	114.0(4)	122.4(4)
	119.2(5)	124.6(5)	116.0(5)	113.2(4)	119.6(4)	116.9(4)	123.7(4)	112.4(5)	123.9(4)
[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄) ₂ ·3H ₂ O·DMF	122.3(7)	123.7(7)	114.0(7)	113.0(7)	118.9(6)	117.8(6)	123.5(6)	115.0(7)	121.4(7)
	120.1(7)	124.7(7)	115.1(7)	113.0(6)	118.0(6)	116.5(6)	122.0(6)	114.4(7)	123.5(6)
[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄) ₂ ·2EtOH	119.47(17)	124.25(16)	116.27(16)	113.20(15)	119.67(15)	118.10(15)	123.06(15)	113.74(16)	123.19(14)
	120.67(18)	123.95(18)	115.38(17)	113.28(16)	118.42(15)	118.73(15)	122.58(14)	113.68(16)	123.72(14)
	120.54(17)	124.20(16)	115.24(16)	113.49(16)	119.13(15)	118.41(14)	121.71(14)	114.45(17)	123.84(15)

TABLA 5.21: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en complejos octaédricos de níquel

	Ni-N(11)	Ni-N(12)	Ni-S(1)	Ni-N(21)	Ni-N(22)	Ni-S(2)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂	2.111(5)	2.009(5)	2.402(2)	2.116(6)	2.020(5)	2.387(2)
[Ni(HPzAm4DH) ₂](SO ₄)·2H ₂ O·DMSO	2.1412(19)	2.0292(16)	2.4209(7)	2.1203(18)	2.0187(16)	2.4087(6)
[Ni(HPzAm4DH) ₂]Cl ₂	2.131(5)	2.046(4)	2.436(2)	2.145(4)	2.011(4)	2.4497(16)
[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ ·2DMF	2.129(3)	2.018(2)	2.4047(10)	2.107(2)	2.008(2)	2.3930(9)
[Ni(HPzAm4M) ₂](SO ₄)·½MeOH	1.967(5)	1.885(5)	2.206(2)	1.972(5)	1.879(5)	2.210(2)
[Ni(HPzAm4M) ₂](SO ₄)·2DMF	2.095(4)	2.014(3)	2.4039(16)	2.129(4)	2.016(3)	2.4086(15)
[Ni(HPzAm4M) ₂]Br ₂ ·2H ₂ O	2.099(5)	2.030(5)	2.3961(19)	2.109(5)	2.009(5)	2.4193(18)
[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄)·5H ₂ O	2.109(4)	2.014(4)	2.4089(15)	2.098(5)	2.018(4)	2.4000(19)
[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄)·3H ₂ O·DMF	2.102(7)	2.000(6)	2.395(2)	2.109(6)	2.001(6)	2.405(2)

TABLA 5.22: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo octaédrico de níquel [Ni(HPzAm4E)₂]₃(SO₄)₂(NO₃)₂·2EtOH

	[Ni(HPzAm4E) ₂] ₃ (SO ₄) ₂ (NO ₃) ₂ ·2EtOH ^(a)
Ni(1)-N(22)	2.0057(15)
Ni(1)-N(12)	2.0109(15)
Ni(1)-N(11)	2.1146(17)
Ni(1)-N(21)	2.1281(17)
Ni(1)-S(1)	2.4090(5)
Ni(1)-S(2)	2.4276(6)
Ni(1)-Ni(2)	13.5130(13)
Ni(2)-N(32)#1	2.0201(14)
Ni(2)-N(32)	2.0201(14)
Ni(2)-N(31)#1	2.1059(17)
Ni(2)-N(31)	2.1059(17)
Ni(2)-S(3)	2.4135(5)
Ni(2)-S(3)#1	2.4135(5)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

^(a): #1: -x, y, -z+½

Los ángulos *trans* N(12)-Ni(1)-N(22) presentan valores entre 166-180° para los complejos cristalinos octaédricos de níquel(II) con tiosemicarbazonas neutras, lo que indica una ligera distorsión respecto a dicha geometría, que es menor que la encontrada en los complejos octaédricos con tiosemicarbazonas aniónicas estudiadas anteriormente.

Los otros ángulos *trans*, N(21)-Ni(1)-S(2) y N(11)-Ni(1)-S(1) tienen valores próximos a 160°, alejados de los 180° ideales por las limitaciones conformacionales de la molécula de ligando.

Por lo que respecta a las distancias de enlace entre los átomos de ligando, cabe destacar el hecho de que no son muy distintas respecto a las tiosemicarbazonas libres, de lo que se deduce que, en este caso, la coordinación no implica grandes cambios en la distribución de carga π y la multiplicidad de enlace entre los átomos de tiosemicarbazona, tal como sucede en complejos similares con 2-piridinformamida tiosemicarbazonas⁽¹⁾, actuando como ligandos *tiona*. Por lo que respecta a los ángulos de enlace, sí existe cierta variación respecto a la tiosemicarbazona libre, como resultado del cambio de conformación del ligando. Así, se hacen mayores los ángulos C4-C5-C6 y N3-C7-S, mientras que disminuyen con la coordinación los ángulos N1-C5-C6, C5-C6-N2 y S-C7-N4.

Tanto los átomos de la pirazina como los de la tiosemicarbazona puede considerarse que están formando parte de sendos planos, que forman entre sí ángulos diédricos comprendidos entre 2 y 24°, por lo que, mientras algunos ligandos son prácticamente planos, en otros existen importantes variaciones respecto a la planaridad en la molécula de tiosemicarbazona. Finalmente, cabe destacar que los ángulos que forman entre sí los planos de la cadena tiosemicarbazona de los dos ligandos que se coordinan al átomo de níquel central oscilan entre 77.72(0.14)° para [Ni(HPzAm4DH)₂]₂Cl₂ y 89.01(0.12)° en [Ni(HPzAm4M)₂](SO₄)·½MeOH.

TABLA 5.23: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en complejos octaédricos de níquel

	[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂	[Ni(HPzAm4DH) ₂](SO ₄)· 2H ₂ O·DMSO	[Ni(HPzAm4DH) ₂] ₂ Cl ₂
N(12)-Ni-N(22)	171.9(2)	171.70(7)	175.40(18)
N(12)-Ni-N(11)	77.5(2)	77.10(7)	77.23(17)
N(22)-Ni-N(11)	95.3(2)	97.97(7)	98.22(17)
N(12)-Ni-N(21)	99.2(2)	96.37(7)	104.51(17)
N(22)-Ni-N(21)	76.8(2)	76.83(7)	75.27(17)
N(11)-Ni-N(21)	87.8(2)	90.32(7)	97.68(17)
N(12)-Ni-S(2)	100.14(17)	104.32(5)	99.93(13)
N(22)-Ni-S(2)	83.26(16)	82.29(5)	80.75(13)
N(11)-Ni-S(2)	90.19(15)	91.27(5)	92.32(12)
N(21)-Ni-S(2)	159.66(16)	159.08(5)	155.08(12)
N(12)-Ni-S(1)	82.49(17)	81.67(5)	80.94(13)
N(22)-Ni-S(1)	104.55(17)	102.83(6)	103.60(14)
N(11)-Ni-S(1)	159.82(15)	158.65(5)	158.16(12)
N(21)-Ni-S(1)	92.95(17)	89.75(5)	87.13(13)
S(2)-Ni-S(1)	95.84(8)	96.21(3)	92.02(6)

TABLA 5.24: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en complejos octaédricos de níquel

	[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ ·2DMF	[Ni(HPzAm4M) ₂](SO ₄)· ½MeOH	[Ni(HPzAm4M) ₂](SO ₄) ·2DMF
N(12)-Ni-N(22)	171.93(9)	179.5(2)	177.65(14)
N(12)-Ni-N(11)	77.26(10)	82.0(2)	77.14(13)
N(22)-Ni-N(11)	96.69(10)	98.1(2)	100.60(13)
N(12)-Ni-N(21)	96.91(9)	98.6(2)	102.18(14)
N(22)-Ni-N(21)	77.42(9)	81.9(2)	76.98(14)
N(11)-Ni-N(21)	88.37(9)	89.3(2)	88.27(14)
N(12)-Ni-S(2)	102.67(7)	93.57(16)	97.85(11)
N(22)-Ni-S(2)	82.77(7)	85.95(16)	82.78(11)
N(11)-Ni-S(2)	92.83(7)	90.20(16)	90.82(11)
N(21)-Ni-S(2)	160.16(7)	167.65(16)	159.21(9)
N(12)-Ni-S(1)	82.48(7)	86.06(16)	82.58(10)
N(22)-Ni-S(1)	103.18(8)	93.87(17)	99.61(11)
N(11)-Ni-S(1)	159.48(7)	167.99(15)	159.02(9)
N(21)-Ni-S(1)	90.97(7)	91.73(16)	90.83(10)
S(2)-Ni-S(1)	94.68(4)	91.30(9)	97.26(6)

TABLA 5.25: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en complejos octaédricos de níquel

	[Ni(HPzAM4M) ₂][Br ₂ ·2H ₂ O]	[Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄) ·5H ₂ O	Ni(HPzAm4E) ₂](SO ₄) ·3H ₂ O·DMF
N(12)-Ni-N(22)	172.1(2)	174.63(17)	176.1(3)
N(12)-Ni-N(11)	77.6(2)	77.13(15)	77.1(2)
N(22)-Ni-N(11)	99.1(2)	99.32(16)	100.2(3)
N(12)-Ni-N(21)	95.6(2)	99.13(17)	99.2(2)
N(22)-Ni-N(21)	77.1(2)	76.55(16)	77.7(2)
N(11)-Ni-N(21)	91.13(19)	87.28(17)	86.6(2)
N(12)-Ni-S(2)	105.24(15)	101.06(13)	100.66(18)
N(22)-Ni-S(2)	82.03(15)	83.05(12)	82.08(19)
N(11)-Ni-S(2)	93.89(14)	93.07(13)	89.67(18)
N(21)-Ni-S(2)	159.10(15)	159.37(13)	158.40(17)
N(12)-Ni-S(1)	82.30(15)	82.15(11)	82.94(19)
N(22)-Ni-S(1)	100.58(16)	100.80(12)	99.52(19)
N(11)-Ni-S(1)	159.71(15)	158.08(11)	159.81(18)
N(21)-Ni-S(1)	88.31(14)	89.01(13)	93.53(18)
S(2)-Ni-S(1)	93.81(7)	97.89(7)	97.17(9)

TABLA 5.26: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo octaédrico de níquel $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2]_3(\text{SO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$

$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2]_3(\text{SO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}^{(a)}$			
N(22)-Ni(1)-N(12)	172.19(6)	N(32)#1-Ni(2)-N(32)	166.64(9)
N(22)-Ni(1)-N(11)	95.82(6)	N(32)#1-Ni(2)-N(31)#1	76.61(6)
N(12)-Ni(1)-N(11)	77.59(6)	N(32)-Ni(2)-N(31)#1	93.74(6)
N(22)-Ni(1)-N(21)	76.71(6)	N(32)#1-Ni(2)-N(31)	93.74(6)
N(12)-Ni(1)-N(21)	99.11(6)	N(32)-Ni(2)-N(31)	76.61(6)
N(11)-Ni(1)-N(21)	91.80(6)	N(31)#1-Ni(2)-N(31)	88.70(9)
N(22)-Ni(1)-S(1)	104.19(5)	N(32)#1-Ni(2)-S(3)	107.40(5)
N(12)-Ni(1)-S(1)	82.27(4)	N(32)-Ni(2)-S(3)	81.95(4)
N(11)-Ni(1)-S(1)	159.83(5)	N(31)#1-Ni(2)-S(3) 9	2.72(5)
N(21)-Ni(1)-S(1)	90.40(5)	N(31)-Ni(2)-S(3)	158.57(4)
N(22)-Ni(1)-S(2)	82.50(5)	N(32)#1-Ni(2)-S(3)#1	81.95(4)
N(12)-Ni(1)-S(2)	101.36(5)	N(32)-Ni(2)-S(3)#1	107.40(5)
N(11)-Ni(1)-S(2)	88.79(5)	N(31)#1-Ni(2)-S(3)#1	158.57(4)
N(21)-Ni(1)-S(2)	159.15(5)	N(31)-Ni(2)-S(3)#1	92.72(5)
S(1)-Ni(1)-S(2)	96.19(2)	S(3)-Ni(2)-S(3)#1	93.68(3)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x, y, -z+1/2

5.2.1.2.3. Tiosemicarbazonas neutras y aniónicas

Los complejos $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{I}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ presentan en su estructura un átomo de níquel(II) en un entorno octaédrico distorsionado, coordinado a dos moléculas de tiosemicarbazona que actúan como ligandos tridentados N,N,S, mientras que, o bien un haluro o una molécula de nitrato actúan como contraion. La peculiaridad de dichos compuestos es que presentan una tiosemicarbazona actuando como ligando neutro y otra actuando como ligando aniónico.

Por lo que respecta a la obtención de dichos compuestos cristalinos, el $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ se formó como producto de la recrystalización del complejo pulverulento $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ en etanol, evolucionando desde un entorno piramidal de base cuadrada en el sólido pulverulento de partida hasta un entorno octaédrico distorsionado para el átomo de níquel(II) en el compuesto cristalino, lo que nos indica la tendencia del níquel a presentar un índice de coordinación 6, tal como sucedía en otros complejos cristalinos estudiados con anterioridad. El complejo cristalino $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{I}$ se obtuvo como producto de la reacción entre el ligando HPzAm4E con NiI_2 y la posterior recrystalización en etanol. (Fig. 5.19).

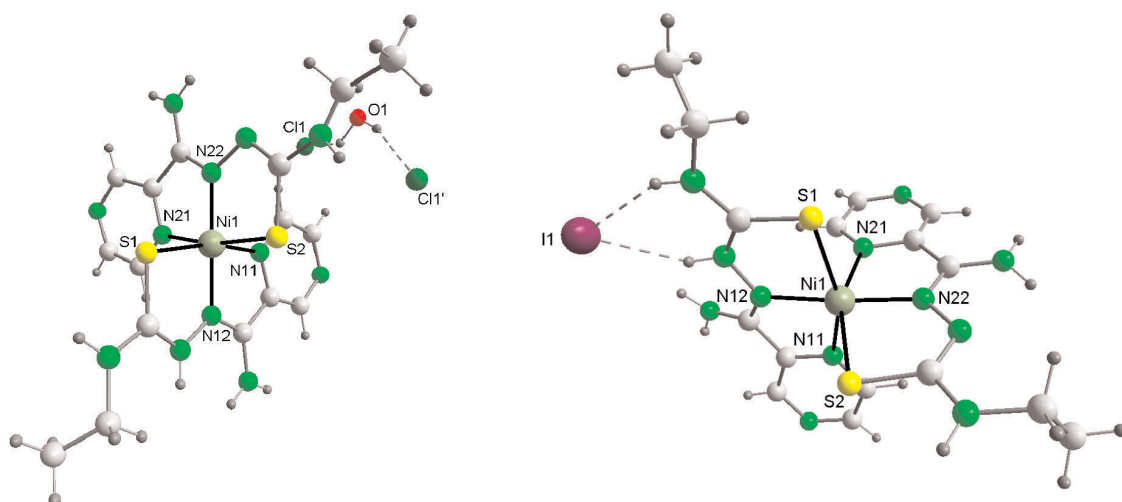


Fig. 5.19: Estructura cristalina de los complejos $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{I}$

Finalmente, el complejo $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 5.20) se obtuvo mediante la recristalización en etanol del compuesto pulverulento $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})_2](\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, transformándose una tiosemicarbazona neutra en aniónica y perdiendo uno de los nitratos que actuaban como contraion en el complejo de partida.

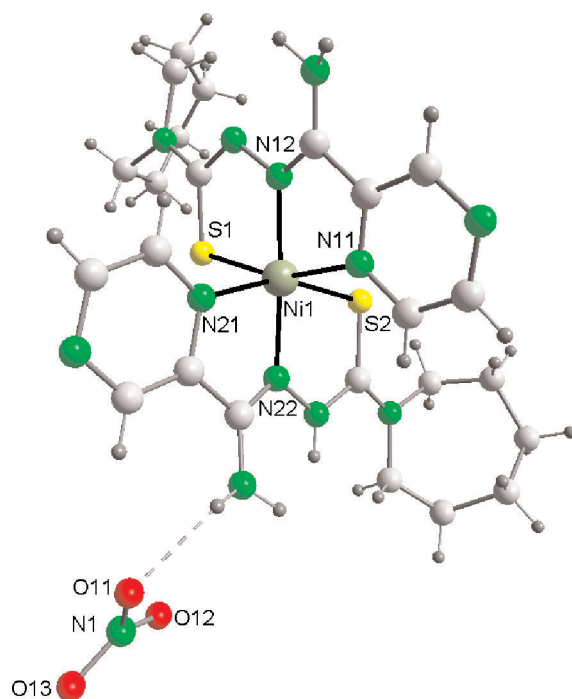


Fig. 5.20: Estructura cristalina del complejo $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

Para interpretar los datos estructurales de estos complejos cristalinos donde las dos tiosemicarbazonas unidas al níquel actúan de distinta forma (una como ligando aniónico y otra como ligando neutro) vamos a comparar dichos complejos con los que hemos discutido en los apartados anteriores en los que, o bien el níquel se coordinaba a dos tiosemicarbazonas desprotonadas, o bien a dos tiosemicarbazonas neutras. Para ello, en las Tablas 5.27 a 5.30 se han separado los valores de distancias y ángulos de enlace para cada uno de los ligandos de los complejos obtenidos con objeto de poder ver las diferencias entre las tiosemicarbazonas aniónicas y las neutras.

Por lo que respecta a las distancias más significativas correspondientes al grupo tiosemicarbazona, se observan diferencias importantes en los complejos estudiados, por lo que los discutiremos individualmente.

Así, en el $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ se observa que la distancia N2-N3 para el ligando desprotonado (PzAm4E) es claramente mayor que para el ligando neutro, lo que indica una mayor multiplicidad de enlace para ese enlace en el HPzAm4E. Sin embargo, resulta sorprendente el hecho de que la distancia N3-C7 sea mayor para la tiosemicarbazona desprotonada, cuando, debido a la pérdida del átomo de hidrógeno sobre N3 de la tiosemicarbazona libre, debería fortalecerse dicho enlace^(1,14,33-35), tal como sucede en el complejo $[\text{Ni}_2(\text{Am4DH})_2(\text{HAm4DH})](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ obtenido en nuestro grupo de investigación⁽¹⁾, que es un derivado de 2-piridininformamida tiosemicarbazona. De hecho, la distancia N3-C7 para el ligando neutro es menor que la distancia C6-N2, que formalmente es un enlace doble, lo que resulta realmente sorprendente. Por lo demás, cabe destacar que las demás distancias de enlace, sobre todo la C7-S, son muy similares para ambos ligandos (PzAm4E y HPzAm4E), y muy parecidas a las encontradas en los complejos con tiosemicarbazonas aniónicas. En el caso de la distancia C7-S, sorprende un valor tan alto (1.746(14) Å) para el ligando neutro, comparándolo con los valores obtenidos para los compuestos cristalinos del tipo $[\text{Ni}(\text{HL})_2]\text{X}_2$ estudiados anteriormente.

En la estructura cristalina del $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{I}$ sí se reflejan las diferencias esperadas entre ambos tipos de ligando. Así, en el ligando aniónico la distancia N3-C7 es claramente inferior a la del ligando neutro, mientras que la C7-S es bastante mayor al desprotonarse la tiosemicarbazona, tal como es de esperar por lo observado en las tiosemicarbazonas aniónicas y neutras de los complejos octaédricos de níquel estudiados con anterioridad. En este complejo, las distancias entre los átomos de tiosemicarbazona para el ligando aniónico PzAm4E son bastante similares a las de los complejos octaédricos con ligandos desprotonados *tiolato* descritos anteriormente y las del ligando HPzAm4E también se parecen a las de los ligandos neutros en compuestos octaédricos vistas en el apartado anterior.

Por lo que respecta al complejo cristalino $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, las distancias de enlace son relativamente similares para ambas moléculas de tiosemicarbazona, a excepción de la N3-C7, que es claramente menor en la tiosemicarbazona desprotonada, tal como cabe esperar por el mayor carácter de enlace doble debido a la

pérdida del protón sobre N3 respecto a la tiosemicarbazona neutra. Por lo demás, cabe destacar que los valores de la distancia de enlace C7-S, próximos a 1.70 Å, se acercan más a los esperados para una tiosemicarbazona neutra^(1,36) que a los que son usuales en tiosemicarbazonas aniónicas para ambos ligandos^(1,14,33-35).

Estudiando los ángulos de enlace en los que están implicados los átomos del grupo tiosemicarbazona en los ligandos de estos complejos (Tabla 5.28), es difícil establecer una diferenciación entre el comportamiento de los ligandos aniónicos y los neutros que se cumpla en los tres compuestos cristalinos, debido, probablemente, al distinto comportamiento de los ligandos neutros y aniónicos de ambos complejos que ya se reflejó al estudiar las distancias de enlace entre los átomos de ligando.

Por lo que respecta a las distancias de enlace entre los átomos coordinantes de las tiosemicarbazonas y el átomo de níquel(II) central (Tabla 5.29), cabe diferenciar los casos de los complejos $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{I}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ respecto al compuesto $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, que presenta un comportamiento anómalo respecto a los compuestos cristalinos de níquel(II) estudiados hasta el momento. Así, en los complejos $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{I}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, las distancias de enlace Ni-S se sitúan en torno a 2.4 Å, siendo apreciablemente menores cuando el Ni(II) está unido a un átomo de azufre de una tiosemicarbazona aniónica respecto a cuando se coordina al átomo de azufre de una tiosemicarbazona neutra, debido a la mayor fortaleza del enlace Ni-S cuando el ligando actúa en forma *tiolato*, lo que puede explicarse por la mayor “dureza” del azufre *tiolato* respecto al azufre *tiona*⁽³¹⁾. Por otra parte, los enlaces Ni-N2 azometino son siempre más cortos y, por tanto, más fuertes, que los Ni-N1 pirazínico, tal como se ha visto hasta el momento en todos los complejos estudiados, no existiendo en estos casos diferencias significativas entre la coordinación a tiosemicarbazonas neutras o aniónicas.

Sin embargo, en el complejo $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, todas las distancias de enlace en torno al átomo de Ni(II) son claramente menores que las análogas observadas en los otros dos complejos, y, en este caso, parece que el hecho de que la tiosemicarbazona esté o no desprotonada no influye en la distancia de enlace Ni-S.

Respecto a los ángulos de enlace en torno al átomo metálico (Tabla 5.30), cabe resaltar que el ángulo *trans* N(12)-Ni(1)-N(22) se sitúa entre 169.5(2)° para $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, que es el que más distorsión presenta respecto a la geometría octaédrica ideal, y 179.3(5)° para $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, que es el que tiene unos ángulos más cercanos a la idealidad.

Respecto a la disposición de las moléculas de tiosemicarbazona, los planos de mínimos cuadrados el grupo tiosemicarbazona y el anillo pirazínico forman ángulos diédricos comprendidos entre 2.67(0.55) y 10.10(0.17)° para los ligandos en estos tres complejos, por lo que la disposición de las moléculas de tiosemicarbazona puede considerarse esencialmente plana. Además, los ángulos entre los planos de mínimos cuadrados de los grupos tiosemicarbazona de los ligandos neutros y aniónicos de cada complejo forman ángulos entre sí de casi 90°, por lo que pueden considerarse ortogonales.

TABLA 5.27: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a las moléculas de tiosemicarbazona en los complejos hexacoordinados de níquel $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

	[Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]Cl·H ₂ O	[Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]I		[Ni(PzAm4Hexim)(HPzAm4Hexim)](NO ₃)·H ₂ O		
	PzAm4E	HPzAm4E	PzAm4E	HPzAm4E	PzAm4Hexim	HPzAm4Hexim
C(6)-N(2)	1.291(15)	1.318(15)	1.305(4)	1.291(4)	1.303(8)	1.310(7)
N(2)-N(3)	1.411(12)	1.365(13)	1.380(3)	1.383(3)	1.394(7)	1.384(7)
N(3)-C(7)	1.325(18)	1.301(15)	1.315(4)	1.351(4)	1.344(8)	1.392(8)
C(7)-S	1.747(16)	1.746(14)	1.752(3)	1.693(3)	1.702(7)	1.698(6)
C(7)-N(4)	1.330(17)	1.346(14)	1.350(4)	1.337(4)	1.326(8)	1.300(8)

TABLA 5.28: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las moléculas de tiosemicarbazona en los complejos hexacoordinados de níquel $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$

	[Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]Cl·H ₂ O		[Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]I		[Ni(PzAm4Hexim)(HPzAm4Hexim)](NO ₃)·H ₂ O	
	PzAm4E	HPzAm4E	PzAm4E	HPzAm4E	PzAm4Hexim	HPzAm4Hexim
N(1)-C(5)-C(4)	118.6(12)	121.6(12)	120.3(3)	120.2(3)	120.4(6)	118.9(6)
C(4)-C(5)-C(6)	126.2(12)	127.0(13)	124.4(3)	124.8(3)	123.8(6)	125.3(6)
N(1)-C(5)-C(6)	115.0(12)	111.4(11)	115.3(3)	115.0(3)	115.7(6)	115.8(5)
C(5)-C(6)-N(2)	112.2(12)	115.9(12)	115.3(3)	113.1(3)	113.4(5)	113.0(5)
C(6)-N(2)-N(3)	116.6(11)	120.1(11)	115.6(2)	118.4(2)	119.3(5)	115.4(5)
N(2)-N(3)-C(7)	110.9(12)	112.1(11)	113.0(2)	119.0(3)	117.8(5)	117.0(5)
N(3)-C(7)-S	123.3(11)	123.4(10)	125.9(2)	122.2(2)	121.4(5)	119.8(5)
N(3)-C(7)-N(4)	119.6(16)	119.8(13)	117.2(3)	114.1(3)	117.2(6)	115.2(5)
S-C(7)-N(4)	117.1(14)	116.8(10)	116.8(2)	123.7(3)	121.4(5)	125.0(5)

TABLA 5.29: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal por las dos moléculas de tiosemicarbazona en los complejos hexacoordinados de níquel [Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]Cl·H₂O, [Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]I y [Ni(PzAm4Hexim)(HPzAm4Hexim)](NO₃)·H₂O

	[Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]Cl·H ₂ O	[Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]I	[Ni(PzAm4Hexim)(HPzAm4Hexim)](NO ₃)·H ₂ O
PzAm4E	HPzAm4E	PzAm4E	HPzAm4Hexim
Ni(1)-S	2.223(4)	2.213(4)	2.4386(10)
Ni(1)-N(1)	1.950(10)	1.936(11)	2.119(3)
Ni(1)-N(2)	1.867(10)	1.878(11)	2.021(2)
		1.995(2)	2.013(5)
			2.4056(19)
			2.126(5)
			1.995(5)

TABLA 5.30: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en los complejos hexacoordinados de níquel [Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]Cl·H₂O, [Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]I y [Ni(PzAm4Hexim)(HPzAm4Hexim)](NO₃)·H₂O

	[Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]Cl·H ₂ O	[Ni(PzAm4E)(HPzAm4E)]I	[Ni(PzAm4Hexim)(HPzAm4Hexim)](NO ₃)·H ₂ O
N(22)-Ni(1)-N(12)	179.3(5)	172.61(10)	169.5(2)
N(22)-Ni(1)-N(11)	97.3(4)	94.76(10)	97.6(2)
N(12)-Ni(1)-N(11)	82.3(4)	77.93(10)	77.56(19)
N(22)-Ni(1)-N(21)	82.7(4)	76.98(10)	77.37(19)
N(12)-Ni(1)-N(21)	96.7(4)	101.37(10)	93.18(19)
N(11)-Ni(1)-N(21)	91.8(4)	87.38(10)	90.24(19)
N(22)-Ni(1)-S(1)	95.1(3)	105.93(7)	102.43(15)
N(12)-Ni(1)-S(1)	85.3(3)	81.17(7)	82.13(15)
N(11)-Ni(1)-S(1)	167.6(3)	157.76(7)	159.69(14)
N(21)-Ni(1)-S(1)	89.6(3)	89.39(7)	90.94(14)
N(22)-Ni(1)-S(2)	85.6(3)	81.89(8)	80.97(15)
N(12)-Ni(1)-S(2)	95.0(3)	99.26(8)	108.14(15)
N(11)-Ni(1)-S(2)	90.2(3)	91.88(8)	89.73(14)
N(21)-Ni(1)-S(2)	168.3(3)	158.72(7)	158.14(14)
S(1)-Ni(1)-S(2)	90.94(14)	98.90(4)	96.58(7)

5.2.2. Paladio y platino

Los compuestos de coordinación de Pd(II) y Pt(II) suelen presentar geometría plano-cuadrada, tal como sucede en los dos compuestos de Pd(II) obtenidos en este Trabajo.

Estructura de los complejos [Pd(PzAm4M)Cl] y [Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF

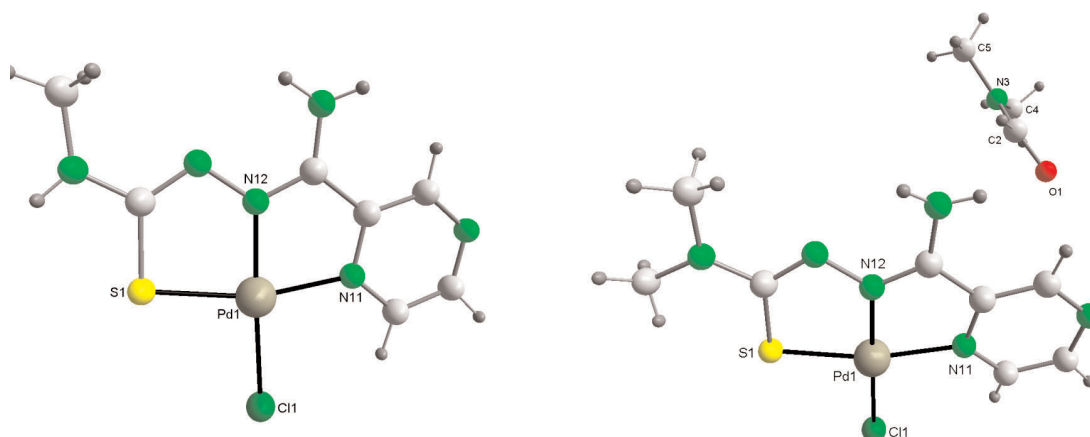
En los complejos cristalinos [Pd(PzAm4M)Cl] y [Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF (Fig. 5.21), el átomo metálico está en un entorno plano-cuadrado, unido a una molécula de tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado aniónico a través del N azometino, S tiolato y N pirazínico, estando la cuarta posición de coordinación ocupada por un átomo de cloro. Las distancias y ángulos de enlace más significativos se recogen en las Tablas 5.31 a 5.34.

Existen complejos plano-cuadrados de paladio y platino(II) con tiosemicarbazonas donde se produce una coordinación bidentada de los ligandos a través del nitrógeno azometino y del átomo de azufre^(43,44), incluso con bis-tiosemicarbazonas⁽⁴⁵⁾, y también se conocen casos donde una tiosemicarbazona actúa como ligando unidentado a través del átomo de azufre⁽⁴⁶⁾, aunque en complejos de Pd(II) y Pt(II) con tiosemicarbazonas heterocíclicas similares a las empleadas en este Trabajo, el modo de coordinación más habitual es el tridentado^(1,4,46-56). También es posible encontrar trímeros⁽⁵⁷⁾ o tetrámeros⁽⁵⁸⁾ donde las tiosemicarbazonas actúan como ligandos tridentados y monodentados frente a distintos centros metálicos.

TABLA 5.31: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en los complejos plano-cuadrados de Paladio

	[Pd(PzAm4M)Cl]	[Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF
Pd(1)-Cl(1)	2.3138(10)	2.3090(10)
Pd(1)-S(1)	2.2581(9)	2.2409(10)
Pd(1)-N(1)	2.070(2)	2.064(3)
Pd(1)-N(2)	1.960(2)	1.950(2)

En los complejos cristalinos [Pd(PzAm4M)Cl] y [Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF, la distancia Pd-N1 (2.070(2) Å y 2.064(3) Å, respectivamente) de la pirazina es mayor que la Pd-N2 imínico (1.960(2) y 1.950(2) Å, respectivamente), lo que indica un enlace más fuerte con el nitrógeno del grupo hidrazínico (Tabla 5.31), tal como sucedía en los complejos de níquel(II), con distancias de enlace similares a las encontradas en compuestos análogos derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazona^(1,32), lo que se explica nuevamente debido a la mayor basicidad del N2, aunque también puede tener cierta influencia el distinto *efecto trans* de los átomos de azufre y cloro⁽⁶⁾. Las distancias Pd-S y Pd-Cl también son similares a las encontradas en otros complejos cristalinos plano-cuadrados de Pd(II) de fórmula general [Pd(L)Cl] vistos en la bibliografía^(1,49,52-56).

Fig. 5.21: Estructura cristalina de $[\text{Pd}(\text{PzAm4M})\text{Cl}]$ y $[\text{Pd}(\text{PzAm4DM})\text{Cl}]\cdot\text{DMF}$ TABLA 5.32: Ángulos de enlace ($^\circ$) más significativos correspondientes a la tiosemicarbazona en los complejos plano-cuadrados de Paladio

	$[\text{Pd}(\text{PzAm4M})\text{Cl}]$	$[\text{Pd}(\text{PzAm4DM})\text{Cl}]\cdot\text{DMF}$
N(1)-Pd-Cl(1)	97.71(7)	98.81(8)
N(1)-Pd-N(2)	80.24(9)	80.31(10)
N(2)-Pd-Cl(1)	177.23(6)	179.12(8)
S(1)-Pd-Cl(1)	97.70(3)	96.64(4)
S(1)-Pd-N(1)	164.59(7)	164.55(8)
S(1)-Pd-N(2)	84.36(7)	84.24(8)

Por lo que respecta a los ángulos de enlace en torno al Pd(II) (Tabla 5.32), las limitaciones estructurales de la propia molécula de tiosemicarbazona hacen que los ángulos se desvíen de la idealidad de un entorno plano-cuadrado. Así, por ejemplo, los ángulos *trans* toman valores de $164.59(7)^\circ$ para S-Pd-N1 y $177.23(6)^\circ$ para N2-Pd-Cl en el complejo $[\text{Pd}(\text{PzAm4M})\text{Cl}]$ y $164.55(8)^\circ$ y $179.12(8)^\circ$ para los mismos ángulos en $[\text{Pd}(\text{PzAm4DM})\text{Cl}]\cdot\text{DMF}$.

TABLA 5.33: Distancias de enlace (\AA) más significativas correspondientes a la tiosemicarbazona en los complejos plano-cuadrados de Paladio

	$[\text{Pd}(\text{PzAm4M})\text{Cl}]$	$[\text{Pd}(\text{PzAm4DM})\text{Cl}]\cdot\text{DMF}$
C(6)-N(2)	1.306(3)	1.307(4)
N(2)-N(3)	1.372(3)	1.383(3)
N(3)-C(7)	1.316(3)	1.313(4)
C(7)-S(1)	1.767(3)	1.766(3)
C(7)-N(4)	1.340(3)	1.351(4)

Por lo que se refiere a las distancias entre los átomos del grupo tiosemicarbazona en el complejo, cabe destacar que aumenta claramente la distancia C7-S (en torno a 1.77 Å) respecto al ligando libre, desapareciendo buena parte del carácter de doble enlace entre ambos átomos. También es importante resaltar el acortamiento de la distancia N3-C7 (1.316(3) Å y 1.313(4) Å, respectivamente), que adquiere un mayor carácter de doble enlace. Respecto al enlace N2-N3, se produce un acortamiento respecto al ligando libre en [Pd(PzAm4M)Cl] y un ligero alargamiento en [Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF. En el complejo [Pd(PzAm4M)Cl] también se observa un ligero alargamiento de las distancias C6-N2 y C7-N4 respecto a la tiosemicarbazona libre, con lo que podemos concluir que para este complejo, al producirse la coordinación en su forma aniónica, se incrementa claramente la deslocalización de carga a lo largo de la cadena tiosemicarbazona^(1,46-49,52-55). Sin embargo, en [Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF la distancia C7-N4 disminuye respecto al ligando de partida y, en general, no hay tanta variación en las distancias de enlace entre complejo y ligando libre.

TABLA 5.34: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la tiosemicarbazona en los complejos plano-cuadrados de Paladio

	[Pd(PzAm4M)Cl]	[Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF
N(1)-C(5)-C(4)	119.4(2)	119.6(3)
C(4)-C(5)-C(6)	125.1(2)	125.0(3)
N(1)-C(5)-C(6)	115.5(2)	115.4(3)
C(5)-C(6)-N(2)	114.4(2)	114.3(3)
C(6)-N(2)-N(3)	117.9(2)	117.4(3)
N(2)-N(3)-C(7)	111.8(2)	111.2(3)
N(3)-C(7)-S(1)	124.8(2)	124.5(2)
N(3)-C(7)-N(4)	118.5(3)	117.1(3)
S(1)-C(7)-N(4)	116.7(2)	118.4(2)

Analizando los ángulos de enlace más significativos de la molécula de tiosemicarbazona de los complejos, cabe destacar que se produce una clara disminución de los ángulos de enlace N2-N3-C7 y S-C7-N4 respecto a la tiosemicarbazona libre en [Pd(PzAm4M)Cl], al mismo tiempo que aumentan los ángulos N3-C7-S y N3-C7-N4, con valores similares a los encontrados en derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazona⁽¹⁾. En el complejo [Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF se produce una apertura del ángulo N3-C7-N4 respecto al ligando libre, mientras que se cierran los ángulos C6-N2-N3 y S-C7-N4, aunque con variaciones que no son demasiado acusadas.

Por lo que respecta a la coordinación en torno al átomo metálico, puede considerarse que los cuatro átomos dadores unidos al metal se encuentran en un plano, con un valor de Rms de 0.0190 y 0.0007 respectivamente, siendo el átomo que más se desvía del plano

de mínimos cuadrados el N2 azometino. El átomo de Pd(II) está ligeramente desviado de dicho plano, en concreto 0.0154(0.0008) Å en [Pd(PzAm4M)Cl] y 0.0010(0.0009) Å en [Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF. Este plano forma un ángulo de 4.09(0.10)° con el anillo pirazínico en el complejo [Pd(PzAm4M)Cl] y de 2.01(0.16)° en [Pd(PzAm4DM)Cl]·DMF. Por otra parte, el plano medio de los átomos del grupo tiosemicarbazona (C6-N2-N3-C7-S-N4) y el plano medio del anillo pirazínico forman entre sí ángulos diédricos en torno a 3° en ambos complejos, por lo que puede concluirse que toda la molécula es prácticamente plana. Dicha planaridad puede verse favorecida por la deslocalización de carga π en el ligando⁽²⁸⁾.

La disposición encontrada para estos complejos cristalinos de Pd(II) es la misma que se propone para los compuestos sólidos pulverulentos de Pd y Pt(II) que han sido sintetizados en este Trabajo.

5.3. Complejos de cinc, cadmio y mercurio

Los complejos cristalinos de Zn, Cd y Hg(II) presentan una serie de características generales:

- Todos los complejos cristalizados presentan un índice de coordinación cinco o seis, excepto uno de los complejos de Hg(II), en el que el átomo de mercurio tiene un índice de coordinación cuatro.
- En muchos de los complejos cristalinos existen moléculas de DMSO de cristalización, aunque en algunos compuestos también se coordinan al átomo metálico, ya que la mayoría de los complejos cristalizados con haluros de cinc, cadmio y mercurio han sido obtenidos por recristalización en dicho disolvente.
- Los complejos que han dado lugar a más monocristales aptos para el estudio por difracción de rayos X han sido los derivados de haluros de cadmio, siendo también los compuestos cristalinos que resultan más similares al producto pulverulento de partida, mientras que en los complejos cristalinos de Zn y Hg(II) el producto obtenido por recristalización no coincide en ningún caso con el sólido pulverulento del que se parte.
- Se han obtenido complejos cristalinos de Zn(II) con índice de coordinación 5 y 6. Entre los compuestos de índice de coordinación 5 están el [Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H₂O)](OAc)·H₂O y los dímeros [M(L)X]₂, donde L es la tiosemicarbazona desprotonada y X un átomo de halógeno, actuando los átomos de azufre como puente entre los núcleos metálicos. En complejos con índice de coordinación 6, el Zn(II) siempre está rodeado de dos moléculas de tiosemicarbazona, que pueden estar o no desprotonadas. En todos los casos las tiosemicarbazonas actúan como ligandos tridentados.
- Los compuestos cristalinos de Cd(II) también presentan índices de coordinación 5 y 6, aunque la variedad de complejos obtenidos es mayor que en el caso del cinc.

Así, entre los compuestos con índice de coordinación 5 con haluros de Cd(II) tenemos monómeros ($[\text{Cd}(\text{HL})\text{X}_2]$), dímeros ($[\text{Cd}(\text{L})\text{X}]_2$) y polímeros ($[\text{Cd}(\text{L})\text{X}]_n$), y entre los que presentan un índice de coordinación 6, hay compuestos en los que el Cd(II) está unido a dos moléculas de tiosemicarbazona y otros del tipo $[\text{M}(\text{L})\text{X}(\text{O-DMSO})]_2$, dímeros en los que existen puentes azufre entre los átomos metálicos.

- Los compuestos cristalinos de Hg(II) tienden a dar reacciones de ciclación y condensación, que serán estudiadas posteriormente, al igual que sucede en algún complejo cristalino de cinc o cadmio. En los compuestos cristalinos de Hg(II) donde la tiosemicarbazona no sufre reacciones de ciclación, el átomo metálico está pentacoordinado, uniéndose a los tres átomos dadores de la tiosemicarbazona, a un átomo de halógeno y estando la quinta posición de coordinación en torno al metal ocupada por un átomo de azufre de una tiosemicarbazona vecina que actúa como puente entre los átomos metálicos, formándose dímeros o polímeros, excepto en el complejo $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$, un complejo polimérico donde el átomo de Hg(II) está tetracoordinado.
- Del estudio por difracción de rayos X de los complejos cristalinos de Zn, Cd y Hg(II) se deduce que el átomo de azufre de la tiosemicarbazona tiene una gran tendencia a actuar como puente entre los centros metálicos, lo que se verifica especialmente en el caso del Hg(II), donde existen átomos de azufre puente en todos los complejos cristalinos obtenidos.
- El hecho de que la mayoría de los complejos cristalinos cuya estructura fue resuelta por difracción de rayos X no coincidan con los sólidos pulverulentos de partida indica que, en los disolventes utilizados para la recrystalización (fundamentalmente DMSO y DMF), suceden fácilmente los procesos de intercambio de halógeno, saliendo dichos átomos de la esfera de coordinación del metal y siendo reemplazados por otros átomos coordinantes de tiosemicarbazona o de los propios disolventes.

CINC Y CADMIO

Debido a que estos elementos poseen sus capas *d* completas, no es posible esperar que existan efectos de estabilización por campo ligando para estos iones, por lo que la estereoquímica de sus compuestos está determinada únicamente por factores de tamaño, interacciones electrostáticas y fuerzas de enlace covalentes. Teniendo esto en cuenta, es de esperar que, por el mayor tamaño del ion Cd^{2+} , éste adquiera un índice de coordinación 6 más fácilmente que el Zn^{2+} ⁽⁵⁹⁾.

Aunque Zn y Cd(II) forman numerosos compuestos con índice de coordinación 4 o 6, el número de coordinación más frecuente en compuestos similares a los sintetizados en este Trabajo es 5⁽¹⁾.

5.3.1. Cinc

5.3.1.1. Complejos con índice de coordinación 5

– Estructura de $[Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H_2O)](OAc) \cdot H_2O$

El complejo cristalino $[Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H_2O)](OAc) \cdot H_2O$ fue obtenido mediante recristalización del compuesto sólido pulverulento $[Zn(PzAm4DH)(OAc)]_2 \cdot 2H_2O$ en etanol. La estructura del complejo cristalino se puede observar en la Fig. 5.22 y las distancias y ángulos de enlace más importantes de la molécula se recogen en las tablas 5.35 a 5.38.

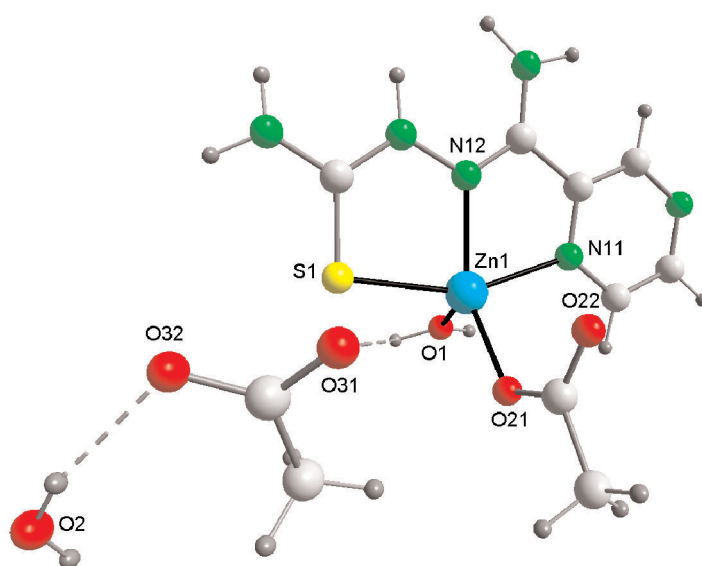


Fig. 5.22: Estructura del complejo $[Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H_2O)](OAc) \cdot H_2O$

En primer lugar cabe destacar que, siendo éste el único compuesto cristalino obtenido con algún grupo acetato en su estructura, la misma no coincide con la de los sólidos pulverulentos sintetizados por reacción de los ligandos empleados con acetatos de cinc y cadmio(II), ya que, mientras que en los complejos sólidos pulverulentos los grupos acetato actúan como puente entre átomos metálicos dando lugar a dímeros, tal como sucede en otros compuestos análogos cuya estructura fue determinada por difracción de rayos X^(1,36,60-63), en este compuesto cristalino uno de los grupos acetato actúa como ligando monodentado frente al átomo de Zn(II)⁽⁶⁴⁾ y el otro grupo acetato presente en la molécula actúa como contraion. Como consecuencia del distinto comportamiento de los acetatos presentes en la molécula, se aprecian diferencias en las distancias de enlace C-O de estos grupos. Así, en el acetato coordinado, la distancia de enlace O(21)-C(21) es claramente mayor, 1.274(5) Å, que la O(22)-C(21), de 1.235(5) Å, como consecuencia de la unión del átomo O(21) al átomo de Zn, lo que hace que el enlace O(21)-C(21) pase a ser formalmente un enlace sencillo mientras que el enlace O(22)-C(21) se convierte formalmente en

un enlace doble. Sin embargo, en el acetato que actúa como contraion, los enlaces O(31)-C(31) y O(32)-C(31) son prácticamente de la misma longitud (1.246(5) y 1.244(5) Å, respectivamente), ya que, debido a la deslocalización de carga del acetato, el orden de enlace de cada una de las dos uniones es intermedio entre un enlace sencillo y un doble enlace. La distancia tomada como referencia para un doble enlace C=O de 1.22 Å⁽⁶⁵⁾.

TABLA 5.35: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la tiosemicarbazona y a los grupos acetato en el complejo pentacoordinado de cinc [Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H₂O)](OAc)·H₂O

	HPzAm4DH	Acetato coordinado	Acetato iónico
C(16)-N(12)	1.298(5)		
N(12)-N(13)	1.382(4)		
N(13)-C(17)	1.352(5)		
C(17)-S(1)	1.690(4)		
C(17)-N(14)	1.329(5)		
O(21)-C(21)		1.274(5)	
O(22)-C(21)		1.235(5)	
C(21)-C(22)		1.497(6)	
O(31)-C(31)			1.246(5)
O(32)-C(31)			1.244(5)
C(31)-C(32)			1.491(6)

Por lo que respecta a las distancias de enlace entre los átomos del grupo tiosemicarbazona, éstas son prácticamente iguales a las encontradas en el ligando libre, por lo que no se producen grandes cambios en la tiosemicarbazona al producirse la coordinación como ligando tridentado neutro, y sigue comportándose en forma *tiona*, aunque, como requisito para la coordinación al centro metálico, el ligando cambia la conformación tipo E de la tiosemicarbazona libre de partida por una conformación tipo E' al unirse al Zn(II), lo que origina modificaciones en los ángulos de enlace, aumentando los ángulos C(14)-C(15)-C(16), C(16)-N(12)-N(13) y N(13)-C(17)-S(1), mientras que se hacen más agudos los ángulos de enlace N(11)-C(15)-C(16) y S(1)-C(17)-N(14).

Respecto al entorno de coordinación en torno al átomo de Zn(II), éste puede considerarse como una pirámide de base cuadrada distorsionada en torno al átomo metálico, debido al valor del índice de trigonalidad (τ)^(66,67), donde $\tau = (\beta - \alpha) / 60$, siendo β y α los dos ángulos mayores en un entorno pentacoordinado para el metal. Cuando el valor del índice de trigonalidad τ está cerca de 0, la estructura cristalina se considera próxima a una situación piramidal de base cuadrada, mientras que si está próximo a 1, la estructura se considera bipiramidal trigonal. En este caso, el valor obtenido para τ de 0.19 (Tabla 5.37) nos indica una disposición que se aproxima más a una pirámide de base cuadrada.

TABLA 5.36: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la tiosemicarbazona y a los grupos acetato en el complejo pentacoordinado de cinc $[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$

	HPzAm4DH	Acetato coordinado	Acetato libre
N(11)-C(15)-C(14)	120.7(4)		
C(14)-C(15)-C(16)	123.9(4)		
N(11)-C(15)-C(16)	115.3(3)		
C(15)-C(16)-N(12)	113.0(4)		
C(16)-N(12)-N(13)	118.8(3)		
N(12)-N(13)-C(17)	117.9(3)		
N(13)-C(17)-S(1)	123.8(3)		
N(13)-C(17)-N(14)	115.3(4)		
S(1)-C(17)-N(14)	120.9(3)		
O(21)-C(21)-O(22)		122.8(4)	
O(21)-C(21)-C(22)		116.2(4)	
O(22)-C(21)-C(22)		121.0(4)	
O(31)-C(31)-O(32)			121.8(4)
O(31)-C(31)-C(32)			119.2(4)
O(32)-C(31)-C(32)			118.9(4)

Tabla 5.37: Grado de distorsión del poliedro de coordinación ideal τ para el complejo pentacoordinado $[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$

	$\beta(\text{N11-Zn1-S1})$	$\alpha(\text{O21-Zn1-N12})$	Δ	τ
$[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$	155.95(10)	144.60(13)	11.35	0.19

La tiosemicarbazona se comporta como ligando tridentado neutro N,N,S, y ocupa tres posiciones de coordinación en la base de la pirámide, junto con el O(21) del acetato, mientras que la posición apical de dicha pirámide de base cuadrada está ocupada por el átomo de oxígeno O(1) de la molécula de agua coordinada.

TABLA 5.38: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo pentacoordinado $[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$

	$[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$
Zn(1)-S(1)	2.3878(12)
Zn(1)-N(11)	2.194(3)
Zn(1)-N(12)	2.088(3)
Zn(1)-O(21)	1.968(3)
Zn(1)-O(1)	2.001(3)

De las distancias de enlace en torno al metal (Tabla 5.38), cabe destacar que el enlace Zn-N(11) pirazínico es más débil que Zn-N(12) azometino, mientras que la distancia Zn-O(21) del acetato (1.968(3) Å) es menor que la Zn-O(1) del agua (2.001(3) Å), lo que indica un enlace más fuerte con el oxígeno dador del acetato, probablemente también como consecuencia de la mayor basicidad de dicho átomo de oxígeno del grupo acetato. Las distancias Zn-S y Zn-N1 son similares a las encontradas en los complejos dimeros $[\text{Zn}(\text{L})(\text{OAc})]_2$ en derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazona, mientras que la distancia Zn-N2 es ligeramente mayor en el complejo $[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$ respecto a los compuestos del tipo $[\text{Zn}(\text{L})(\text{OAc})]_2^{(1)}$, lo que puede deberse a que, en el complejo $[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$, la coordinación del ligando se produce en su forma neutra, mientras que en los compuestos cristalinos $[\text{Zn}(\text{L})(\text{OAc})]_2$ la tiosemicarbazona se comporta como ligando aniónico, lo que implica una mayor basicidad para N2. Por otra parte, la distancia Zn-O(21) con el oxígeno del acetato monodentado, es menor que la Zn-O encontrada en complejos donde un único átomo de oxígeno del acetato actúa como puente entre dos átomos metálicos, y similar o ligeramente menor también a la distancia Zn-O con dos átomos de oxígeno distintos de cada grupo acetato puenteando dos centros metálicos de $\text{Zn}(\text{II})^{(1,63)}$.

TABLA 5.39: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo pentacoordinado $[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$

	$[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$
O(21)-Zn(1)-O(1)	98.48(13)
O(21)-Zn(1)-N(11)	95.35(12)
O(21)-Zn(1)-N(12)	144.60(13)
O(21)-Zn(1)-S(1)	104.09(9)
O(1)-Zn(1)-N(11)	91.35(12)
O(1)-Zn(1)-N(12)	115.09(13)
O(1)-Zn(1)-S(1)	99.51(9)
N(11)-Zn(1)-N(12)	73.94(12)
N(11)-Zn(1)-S(1)	155.95(10)
N(12)-Zn(1)-S(1)	82.02(9)

El valor de τ nos indica cierta distorsión respecto a la geometría piramidal de base cuadrada regular, lo que se refleja en los ángulos de enlace en torno al átomo metálico, que se desvían de la idealidad (Tabla 5.39).

El ángulo diédrico entre el plano de mínimos cuadrados de la pirazina y del grupo tiosemicarbazona es de $0.92(0.12)^\circ$, por lo que la disposición de toda la molécula es prácticamente plana. Por otra parte, el grupo acetato coordinado forma un ángulo de

75.59(0.15)° con el grupo tiosemicarbazona del ligando, lo que indica que su disposición relativa se acerca a la ortogonalidad.

– Estructuras de $[Zn(PzAm4M)I]_2$ y $[Zn(PzAm4E)Cl]_2$

Estas estructuras están representadas en las Fig. 5.23 y 5.24 y sus parámetros de enlace más característicos se encuentran en las tablas 5.40 a 5.44.

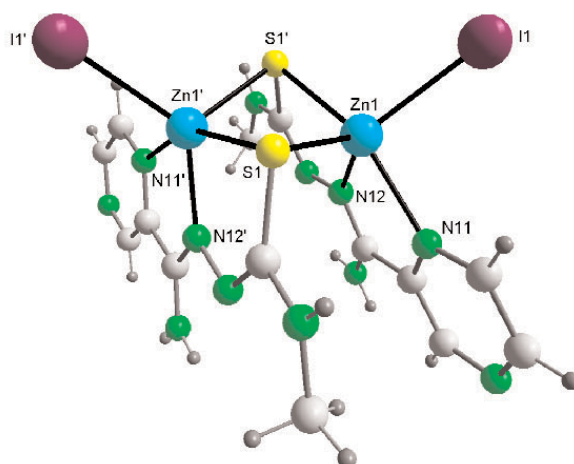


Fig. 5.23: Estructura del complejo $[Zn(PzAm4M)I]_2$

Ambos compuestos cristalinos fueron obtenidos por recrystalización de los respectivos complejos mononucleares del tipo $[Zn(HL)X_2]$ en etanol, dando lugar a los dímeros $[Zn(PzAm4M)I]_2$ y $[Zn(PzAm4E)Cl]_2$, mediante la pérdida uno de los átomos de halógeno y la desprotonación de la tiosemicarbazona respecto al complejo pulverulento de partida. Además, los átomos de azufre actúan como puente entre los átomos metálicos.

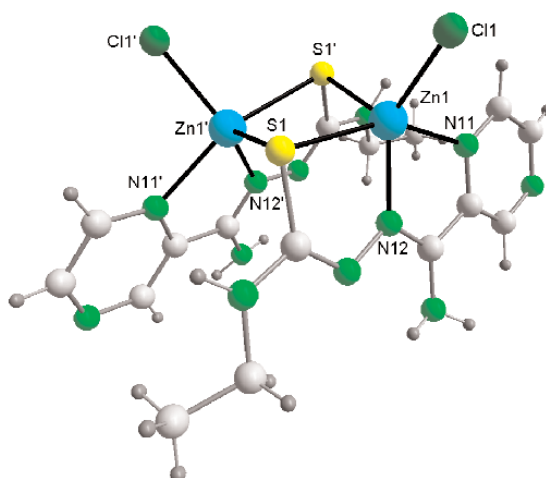


Fig. 5.24: Estructura del complejo $[Zn(PzAm4E)Cl]_2$

En ambos compuestos cristalinos, los ligandos están coordinados al átomo de Zn(II) como ligandos tridentados aniónicos, a través de los nitrógenos azometino y pirazínico y a través del azufre tiolato en una estructura dímica, donde cada átomo de cinc presenta un índice de coordinación cinco, ya que, además, se une a un átomo de halógeno y a otro átomo de azufre de una tiosemicarbazona vecina que actúa como puente hacia otro átomo de cinc que pertenece a la unidad asimétrica y cuya posición equivalente es #1: $-x+2, -y, -z+1/2$. Dicho átomo de azufre puente ocupa la posición apical de la pirámide de base cuadrada muy distorsionada que describiría el entorno de coordinación en torno al metal, con valores de τ de 0.45 y 0.36 respectivamente (Tabla 5.40), lo que indica una fuerte distorsión hacia bipirámide trigonal.

TABLA 5.40: Grado de distorsión del poliedro de coordinación ideal t para los complejos pentacoordinados dímeros de cinc $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})\text{I}]_2$ y $[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{Cl}]_2$

	β (N11-Zn1-S1#1) / (N11-Zn1-S1)	α (N12-Zn1-X1)	Δ	t
$[\text{Zn}(\text{PzAm4M})\text{I}]_2$	153.7(3)	126.6(3)	27.1	0.45
$[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{Cl}]_2$	154.27(9)	132.80(9)	21.47	0.36

Este tipo de complejos dímeros ya se ha dado anteriormente en nuestro Grupo de Investigación^(1,12,68) en derivados de mercurio del tipo $[\text{Hg}(\text{L})\text{X}]_2$, y también en un complejo metálico de Zn(II) con 2,6-diacetilpiridin bis(tiosemicarbazona)⁽⁶⁹⁾, donde el átomo de zinc está coordinado en una disposición bipiramidal pentagonal, con dos átomos de azufre actuando como puente entre los átomos metálicos. Existen también otros complejos dímeros de Zn(II) con puentes azufre tiolato con ligandos tridentados N,N,S no tiosemicarbazona^(70,71).

TABLA 5.41: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos pentacoordinados dímeros de cinc $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})\text{I}]_2$ y $[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{Cl}]_2$

	$[\text{Zn}(\text{PzAm4M})\text{I}]_2^{(a)}$	$[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{Cl}]_2$
C(16)-N(12)	1.320(14)	1.298(4)
N(12)-N(13)	1.382(13)	1.386(4)
N(13)-C(17)(#1) ^(a)	1.328(13)	1.300(4)
C(17)-S(1)	1.760(12)	1.764(3)
C(17)-N(14)	1.345(14)	1.348(4)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: $-x+2, -y, -z+1/2$

Al actuar las tiosemicarbazonas como ligandos aniónicos se comportan como *tiolatos*, por lo que se incrementan considerablemente la distancia de C7-S (en torno a 1.76 Å), acortándose también de forma apreciable el enlace N3-C7 (entre 1.30 y 1.33 Å),

consecuencia del distinto reparto de la densidad electrónica a lo largo de la cadena tiosemicarbazona al producirse la coordinación como ligando tridentado aniónico. Estas distancias de enlace son similares a las encontradas en tiosemicarbazonas aniónicas derivadas de 2-piridininformamida tiosemicarbazona en complejos de Zn(II)⁽¹⁾. Por lo que respecta a los ángulos de enlace en las tiosemicarbazona, cabe destacar el considerable aumento del ángulo N3-C7-S respecto al ligando libre y la clara disminución del ángulo de enlace S-C7-N4 (Tabla 5.42).

TABLA 5.42: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos pentacoordinados dimeros de cinc [Zn(PzAm4M)I]₂ y [Zn(PzAm4E)Cl]₂

	[Zn(PzAm4M)I] ₂ ^(a)	[Zn(PzAm4E)Cl] ₂ ^(a)
N(11)-C(15)-C(14)	119.1(11)	120.0(3)
C(14)-C(15)-C(16)	123.9(11)	124.3(3)
N(11)-C(15)-C(16)	117.0(10)	115.7(3)
C(15)-C(16)-N(12)	114.6(10)	116.3(3)
C(16)-N(12)-N(13)	112.7(9)	113.5(3)
N(12)-N(13)-C(17)(#1) ^(a)	114.6(9)	114.6(3)
N(13)(#1) ^(a) -C(17)-S(1)	126.4(9)	126.4(3)
N(13)(#1) ^(a) -C(17)-N(14)	116.3(10)	118.5(3)
S(1)-C(17)-N(14)	117.3(8)	115.1(2)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x, y, -z+1/2

Del estudio de las distancias de enlace en torno al metal, cabe destacar que las distancias Zn-S del átomo metálico unido al átomo de azufre de la tiosemicarbazona puente (2.407(3) Å para [Zn(PzAm4M)I]₂ y 2.3935(10) Å para [Zn(PzAm4E)Cl]₂) son menores que las distancias Zn-S con el azufre de la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado N,N,S respecto al átomo metálico considerado (2.532(3) Å para [Zn(PzAm4M)I]₂ y 2.5318(15) Å para [Zn(PzAm4E)Cl]₂), lo cual también se ha observado en compuestos similares obtenidos con derivados de la 2-piridininformamida tiosemicarbazona con haluros de mercurio^(1,12,68) y en otros complejos de Zn(II) con ligandos tridentados N,N,S con puentes azufre^(70,71). A su vez, las distancias de enlace Zn-S con la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado son mayores que las encontradas para el complejo cristalino [Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H₂O)](OAc)·H₂O, debido a que los átomos de azufre actúan como puente, y también mayores respecto a las encontradas en los complejos del tipo [Zn(HL)X₂]^(1,5), mientras que las distancias Zn-S respecto al azufre del ligando que actúa como monodentado son menores que las distancias Zn-S en los complejos [Zn(HL)X₂]⁽¹⁾ y similares a la encontrada en [Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H₂O)](OAc)·H₂O, siendo también muy parecidas a las distancias Zn-S tiolato con coordinación unidentada^(70,71).

Respecto a las distancias Zn-N1 pirazínico, también son mayores que la encontrada para el complejo $[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$, mientras que la distancia Zn-N2 azometino es ligeramente menor en estos complejos respecto al compuesto cristalino con acetato de zinc. La distancia Zn-X es menor en el complejo donde el halógeno es cloro, consecuencia del menor tamaño de dicho átomo, y ambas son menores que las distancias Zn-X análogas encontradas en complejos monoméricos del tipo $[\text{M}(\text{HL})\text{X}_2]^{(1,5)}$. Por otra parte, la distancia Zn-Cl también es menor que la encontrada en un compuesto polimérico con puentes tiolato⁽⁷¹⁾.

TABLA 5.43: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en los complejos pentacoordinados dímeros de cinc $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})\text{I}]_2$ y $[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{Cl}]_2$

	$[\text{Zn}(\text{PzAm4M})\text{I}]_2^{(a)}$	$[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{Cl}]_2^{(a)}$
Zn(1)-N(12)	2.051(9)	2.051(3)
Zn(1)-N(11)	2.277(9)	2.233(3)
Zn(1)-S(1)#1	2.532(3)	2.3935(10)
Zn(1)-S(1)	2.407(3)	2.5318(15)
Zn(1)-X(1)	2.5928(14)	2.2477(11)
Zn(1)-Zn(1)#1	3.195(2)	3.336(2)
S(1)-S(1)#1	3.577(6)	3.5533(19)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x, y, -z+1/2

Por lo que respecta a la distancia Zn(1)...Zn(1)#1, es menor en el caso del $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})\text{I}]_2$ (3.195(2) Å frente a 3.336(2) Å en $[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{Cl}]_2$), aunque en ninguno de los casos hay un enlace metal-metal. Esta distancia es mayor a la encontrada en el complejo $[\text{Zn}(\text{MEPA})(\text{OAc})]_2$ (3.065 Å), pero mayor que para el polímero $[\text{Zn}(\text{MEPA})\text{Cl}]_n$ (4.023 Å)⁽⁷¹⁾. La distancia S(1)-S(1)#1 es ligeramente menor en el complejo $[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{Cl}]_2$ (3.5533(19) Å, frente a 3.577(6) Å en $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})\text{I}]_2$) y, en estos casos, sí podría considerarse cierta interacción entre los átomos de azufre, ya que la distancia entre ambos átomos es ligeramente inferior a la suma de sus radios de van der Waals (Tabla 5.44).

Del estudio de los ángulos de enlace en torno a los átomos metálicos se deduce que el poliedro de coordinación en torno a cada átomo de Zn(II) está muy distorsionado respecto a una geometría piramidal de base cuadrada ideal, ya que, con la coordinación de la tiosemicarbazona y la existencia de un puente azufre, se forman dos anillos de 5 miembros y otro de 4, que provocan grandes tensiones en la molécula y hacen que los valores de τ estén próximos a 0.5.

TABLA 5.44: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en los complejos pentacoordinados dimeros de cinc [Zn(PzAm4M)I]₂ y [Zn(PzAm4E)Cl]₂

	[Zn(PzAm4M)I] ₂ ^(a)	[Zn(PzAm4E)Cl] ₂ ^(a)
N(12)-Zn(1)-N(11)	74.7(4)	75.59(11)
N(12)-Zn(1)-S(1)#1	79.5(3)	116.34(9)
N(11)-Zn(1)-S(1)#1	153.7(3)	98.97(9)
N(12)-Zn(1)-X(1)	126.6(3)	132.80(9)
N(11)-Zn(1)-X(1)	94.4(2)	98.20(9)
S(1)#1-Zn(1)-X(1)	104.94(8)	110.85(4)
N(12)-Zn(1)-S(1)	118.8(3)	78.67(8)
N(11)-Zn(1)-S(1)	95.4(3)	154.27(9)
S(1)-Zn(1)-S(1)#1	92.79(11)	92.30(6)
S(1)-Zn(1)-X(1)	114.06(8)	99.26(5)
Zn(1)-S(1)-Zn(1)#1	80.59(9)	85.21(6)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x, y, -z+1/2

La unidad Zn₂S₂ no es plana, y el ángulo S(1)-Zn(1)-S(1)#1 es ligeramente mayor de 92° en ambos casos, mientras que el ángulo Zn(1)-S(1)-Zn(1)#1 es de 80.59(9)° para [Zn(PzAm4M)I]₂ y 85.21(6)° para [Zn(PzAm4E)Cl]₂.

En los complejos cristalinos [Zn(PzAm4M)I]₂ y [Zn(PzAm4E)Cl]₂, los átomos del grupo tiosemicarbazona se puede considerar que están formando parte de un plano y, a su vez, dicho plano forma un ángulo de 7.23(0.34)° y 6.42(0.17)° con el anillo pirazínico, respectivamente, en ambos complejos, por lo que la disposición de las moléculas de ligando sí puede considerarse más bien plana.

5.3.1.2. Complejos con índice de coordinación 6

– Estructura del complejo [Zn(HPzAm4DM)₂]I₂·EtOH·½H₂O

En este complejo cristalino, [Zn(HPzAm4DM)₂]I₂·EtOH·½H₂O (Fig. 5.25), el átomo de cinc está unido a dos ligandos neutros HPzAm4DM, donde cada uno de ellos adopta una configuración *meridional*, análoga a la encontrada en [Zn(Hatsc)₂](NO₃)₂·0.3H₂O⁽⁶⁴⁾. Este complejo cristalino fue obtenido por recristalización en etanol del compuesto pulverulento [Zn(HPzAm4DM)I₂], pasando los dos átomos de halógeno a estar fuera de la esfera de coordinación del metal, actuando como contraiones, y entrando a formar parte de la esfera de coordinación del metal otra molécula de tiosemicarbazona, actuando como ligando tridentado neutro N,N,S. Así, el átomo de Zn pasa a estar

coordinado en una disposición octaédrica distorsionada, tal como sucedía en diversos complejos de Ni(II) estudiados con anterioridad, entre ellos $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2]\text{Cl}_2$ y $[\text{Ni}(\text{HPzAM4M})_2]\text{Br}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que son formalmente análogos a este complejo de Zn(II) y al complejo cristalino $[\text{Zn}(\text{Hatsc})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ ⁽⁶⁴⁾.

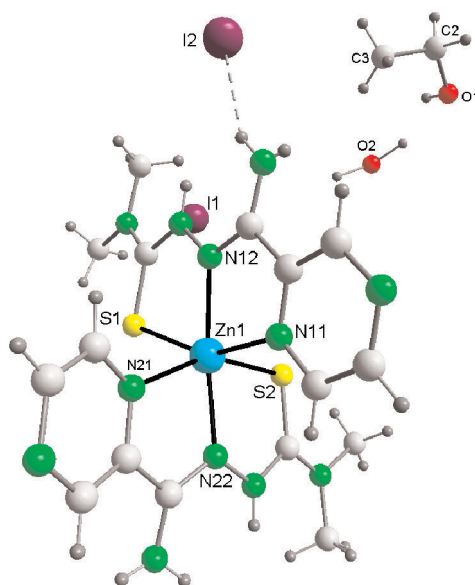


Fig. 5.25: Estructura del complejo $[\text{Zn}(\text{HPzAm4DM})_2]\text{I}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

Si comparamos las distancias de enlace entre los átomos de tiosemicarbazona (Tabla 5.45) con los del ligando HPzAm4DM libre, se observa un acortamiento de las distancias de enlace C6-N2, C7-S y C7-N4, mientras que se produce un alargamiento considerable en la distancia N3-C7. Estas diferencias en los enlaces respecto al ligando libre son consecuencia de que la tiosemicarbazona libre adoptaba una estructura tipo E', con el protón hidrazínico sobre N2, en lugar de estar situado sobre N3 como sucede en la tiosemicarbazona coordinada. Así, mientras en la tiosemicarbazona libre el enlace C7-S se comportaba formalmente como *tiolato*, ahora es una *tiona*, lo que justifica las variaciones en las distancias de enlace indicadas anteriormente. Por otra parte, los valores de las distancias de enlace para el ligando HPzAm4DM en el complejo $[\text{Zn}(\text{HPzAm4DM})_2]\text{I}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ son similares a los encontrados para el HPzAm4DH en el complejo pentacoordinado $[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ y similares también a las encontradas en los compuestos del tipo $[\text{Ni}(\text{HL})]_2\text{X}_2$ estudiados anteriormente, siendo los esperados para una tiosemicarbazona neutra que se comporta como ligando tridentado neutro N,N,S.

Por lo que respecta a los ángulos de enlace de los átomos de tiosemicarbazona (Tabla 5.46), cabe resaltar la apertura en más de 7° del ángulo N2-N3-C7, que pasa de 111.65(14)° en la tiosemicarbazona libre a 118.9(4)° en la tiosemicarbazona coordinada.

TABLA 5.45: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la moléculas de tiosemicarbazona en el complejo hexacoordinados de Cinc
[Zn(HPzAm4DM)₂]I₂·EtOH·½H₂O

	[Zn(HPzAm4DM) ₂]I ₂ ·EtOH·½H ₂ O
C(16)-N(12)	1.276(6)
N(12)-N(13)	1.383(5)
N(13)-C(17)	1.366(6)
C(17)-S(1)	1.693(5)
C(17)-N(14)	1.325(6)
C(26)-N(22)	1.297(5)
N(22)-N(23)	1.395(5)
N(23)-C(27)	1.371(5)
C(27)-S(2)	1.679(5)
C(27)-N(24)	1.337(6)

TABLA 5.46: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las moléculas de tiosemicarbazona en el complejo hexacoordinado de Cinc
[Zn(HPzAm4DM)₂]I₂·EtOH·½H₂O

	[Zn(HPzAm4DM) ₂]I ₂ ·EtOH·½H ₂ O
N(11)-C(15)-C(14)	120.9(4)
C(14)-C(15)-C(16)	124.5(5)
N(11)-C(15)-C(16)	114.6(4)
C(15)-C(16)-N(12)	115.6(4)
C(16)-N(12)-N(13)	118.6(4)
N(12)-N(13)-C(17)	118.9(4)
N(13)-C(17)-S(1)	122.0(3)
N(13)-C(17)-N(14)	116.3(4)
S(1)-C(17)-N(14)	121.6(3)
N(21)-C(25)-C(24)	119.5(4)
C(24)-C(25)-C(26)	123.7(4)
N(21)-C(25)-C(26)	116.5(4)
C(25)-C(26)-N(22)	112.4(4)
C(26)-N(22)-N(23)	116.1(4)
N(22)-N(23)-C(27)	116.7(4)
N(23)-C(27)-S(2)	122.9(3)
N(23)-C(27)-N(24)	115.0(4)
S(2)-C(27)-N(24)	122.1(3)

Por lo que respecta al poliedro de coordinación en torno al átomo de Zn(II), se observa nuevamente que la distancia Zn-N1 pirazínico (en torno a 2.25 Å) es mayor que la Zn-N2 azometino (alrededor de 2.12 Å), lo que indica que esta última unión es la más fuerte de las dos. Todas las distancias de enlace del metal con los átomos coordinantes de las tiosemicarbazonas (Tabla 5.47) son mayores que las encontradas para el complejo cristalino [Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H₂O)](OAc)·H₂O, debido al mayor índice de coordinación del metal en el caso del [Zn(HPzAm4DM)₂]₂·EtOH·½H₂O. Los valores encontrados para las distancias de enlace en torno al átomo de Zn(II) son muy similares para ambas moléculas de tiosemicarbazona, de lo que se deduce que su comportamiento coordinante es idéntico.

TABLA 5.47: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal por las dos moléculas de tiosemicarbazona en el complejo hexacoordinado de Cinc [Zn(HPzAm4DM)₂]₂·EtOH·½H₂O

[Zn(HPzAm4DM) ₂] ₂ ·EtOH·½H ₂ O	
Zn(1)-S(1)	2.4336(14)
Zn(1)-N(11)	2.246(4)
Zn(1)-N(12)	2.117(4)
Zn(1)-S(2)	2.4339(14)
Zn(1)-N(21)	2.251(4)
Zn(1)-N(22)	2.120(4)

La desviación de la idealidad respecto a la geometría octaédrica se observa, por ejemplo, por el valor del ángulo *trans* N(22)-Zn(1)-N(12), que es de 164.94(14)° en lugar de los 180° esperados en un octaedro ideal.

TABLA 5.48: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo hexacoordinado de Cinc [Zn(HPzAm4DM)₂]₂·EtOH·½H₂O

[Zn(HPzAm4DM) ₂] ₂ ·EtOH·½H ₂ O	
N(22)-Zn(1)-N(12)	164.94(14)
N(22)-Zn(1)-N(21)	73.56(13)
N(12)-Zn(1)-N(21)	99.93(14)
N(22)-Zn(1)-N(11)	92.48(14)
N(12)-Zn(1)-N(11)	73.15(13)
N(21)-Zn(1)-N(11)	84.13(14)
N(22)-Zn(1)-S(2)	79.38(10)
N(12)-Zn(1)-S(2)	106.10(11)
N(21)-Zn(1)-S(2)	152.92(10)
N(11)-Zn(1)-S(2)	96.21(10)
N(22)-Zn(1)-S(1)	113.50(11)
N(12)-Zn(1)-S(1)	80.19(10)
N(21)-Zn(1)-S(1)	94.93(10)
N(11)-Zn(1)-S(1)	152.70(10)
S(2)-Zn(1)-S(1)	96.71(5)

Por los valores encontrados para los respectivos Rms, podemos concluir que tanto los átomos del grupo tiosemicarbazona como los del anillo pirazínico están formando parte de respectivos planos en ambas tiosemicarbazonas. Además, los planos del grupo tiosemicarbazona y el anillo pirazínico forman ángulos entre sí de $10.32(0.21)^\circ$ y $17.92(0.22)^\circ$ respectivamente para ambas tiosemicarbazonas, por lo que las moléculas de ligando en este complejo se desvían bastante de la planaridad, especialmente en el segundo caso, donde el ángulo es de $17.92(0.22)^\circ$. Finalmente, cabe destacar que los grupos tiosemicarbazona de las dos moléculas de ligando forman un ángulo entre sí de $88.37(0.08)^\circ$, por lo que se pueden considerar perpendiculares entre sí.

– Estructura de $[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{HPzAm4DM})]\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En el compuesto cristalino $[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{HPzAm4DM})]\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 5.26), el átomo de cinc está unido a dos moléculas de tiosemicarbazona, que actúan como ligandos tridentados N,N,S, aunque uno lo hace en su forma aniónica y otro lo hace en su forma neutra, adoptando ambos una configuración *meridional* similar a la encontrada en el complejo octaédrico de Zn(II) discutido anteriormente, y siendo formalmente análogo a los compuestos $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{I}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Este complejo cristalino se obtuvo también por recristalización en una mezcla etanol-agua del complejo pulverulento $[\text{Zn}(\text{HPzAm4DM})\text{I}_2]$. A diferencia del complejo cristalino discutido con anterioridad, una de las tiosemicarbazonas actúa en su forma aniónica, y el átomo de Zn(II) pasa a estar nuevamente coordinado en una disposición octaédrica distorsionada.

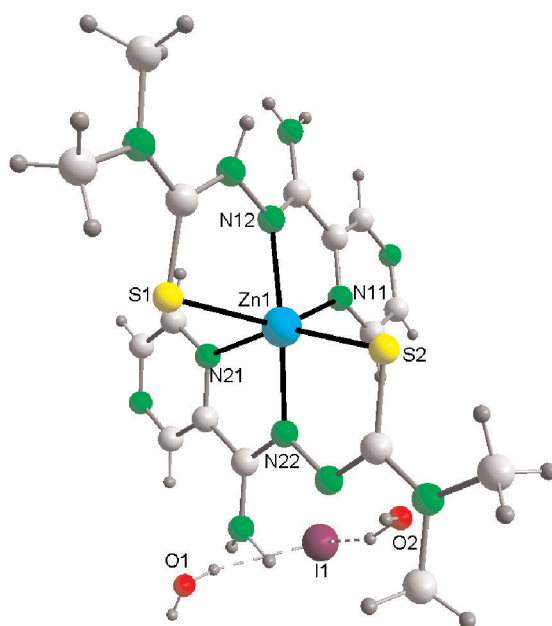


Fig. 5.26: Estructura del complejo $[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{HPzAm4DM})]\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Las distancias y ángulos más significativos de las moléculas de tiosemicarbazona se encuentran recogidos en las tablas 5.49 a 5.52.

TABLA 5.49: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a las moléculas de tiosemicarbazona en el complejo hexacoordinado de Cinc [Zn(PzAm4DM)(HPzAm4DM)]I·2H₂O

[Zn(PzAm4DM)(HPzAm4DM)]I·2H ₂ O		
	PzAm4DM	HPzAm4DM
C(6)-N(2)	1.297(4)	1.288(4)
N(2)-N(3)	1.380(3)	1.395(3)
N(3)-C(7)	1.330(4)	1.362(4)
C(7)-S	1.735(3)	1.691(3)
C(7)-N(4)	1.356(4)	1.333(4)

Respecto a las distancias de enlace, hay diferencias significativas entre ambas tiosemicarbazonas. Así, en el ligando desprotonado, los enlaces N2-N3 y N3-C7 se acortan claramente respecto al ligando que actúa en su forma neutra, mientras que las distancias C7-S y C7-N4 son menores en el ligando neutro, consecuencia de que la tiosemicarbazona aniónica actúa en forma *tiolato* mientras que la neutra actúa en forma *tiona*, tal como se deduce de las distancias C7-S y N3-C7 para PzAm4DM y HPzAm4DM.

TABLA 5.50: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las moléculas de tiosemicarbazona en el complejo hexacoordinado de Cinc [Zn(PzAm4DM)(HPzAm4DM)]I·2H₂O

[Zn(PzAm4DM)(HPzAm4DM)]I·2H ₂ O		
	PzAm4DM	HPzAm4DM
N(1)-C(5)-C(4)	120.0(3)	120.5(3)
C(4)-C(5)-C(6)	124.3(3)	124.2(3)
N(1)-C(5)-C(6)	115.7(3)	115.2(3)
C(5)-C(6)-N(2)	116.5(3)	115.5(3)
C(6)-N(2)-N(3)	115.2(3)	115.9(3)
N(2)-N(3)-C(7)	114.1(2)	118.3(2)
N(3)-C(7)-S	125.9(2)	121.4(2)
N(3)-C(7)-N(4)	115.2(3)	116.0(3)
S-C(7)-N(4)	118.9(2)	122.6(2)

Este distinto comportamiento de ambos ligandos también se refleja en los ángulos de enlace. Así, los ángulos N2-N3-C7 y S-C7-N4 son claramente más agudos en la

tiosemicarbazona aniónica mientras que el ángulo N3-C7-S es menor en la tiosemicarbazona neutra, como consecuencia de la distinta distribución de la densidad electrónica en torno al grupo tioamida. Los valores de distancias y ángulos de enlace para el HPzAm4DM son similares a los encontrados en la misma tiosemicarbazona en el complejo cristalino $[\text{Zn}(\text{HPzAm4DM})_2]\text{I}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, mientras que para la tiosemicarbazona aniónica, PzAm4DM, estos valores resultan acordes con los encontrados para moléculas de ligando actuando en forma tiolato en complejos octaédricos de Zn(II), como en $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{(7)}$ y en compuestos con derivados de 2-piridinfor-mamida tiosemicarbazona^(1,12,60-62).

Tabla 5.51: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal por las dos moléculas de tiosemicarbazona en el complejo hexacoordinado de Cinc $[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{HPzAm4DM})]\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

	$[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{HPzAm4DM})]\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
	PzAm4DM	HPzAm4DM
Zn(1)-S	2.3758(11)	2.5390(10)
Zn(1)-N(1)	2.327(3)	2.275(3)
Zn(1)-N(2)	2.069(2)	2.086(2)

Por lo que respecta al entorno de coordinación del metal, cabe destacar que la distancia Zn-S es claramente menor para la tiosemicarbazona aniónica (2.3758(11) Å en PzAm4DM frente a 2.5390(10) Å para HPzAm4DM), lo que indica un enlace más fuerte entre el átomo metálico y el azufre *tiolato* respecto a la *tiona*, tal como sucedía en los compuestos octaédricos de níquel $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{HPzAm4E})]\text{I}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ estudiados con anterioridad. En el caso del enlace Zn-N1 pirazínico, la distancia es menor en la tiosemicarbazona neutra respecto a la aniónica, mientras que la distancia de enlace Zn-N2 azometino es ligeramente inferior en el caso de la tiosemicarbazona desprotonada, aunque las diferencias no son tan significativas como en las distancias Zn-S. Sin embargo, para ambas tiosemicarbazonas, existe una diferencia importante entre las distancias Zn-N2 (menores de 2.1 Å) y Zn-N1 (en torno a 2.3 Å), tal como sucede en el complejo $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{(7)}$, lo que indica claramente una mayor fortaleza de enlace con el átomo de nitrógeno azometino (Tabla 5.52).

Por lo que respecta a los ángulos de enlace en torno al átomo metálico, la geometría de coordinación del Zn(II) puede describirse como octaédrica distorsionada, con un ángulo *trans* N(22)-Zn(1)-N(12) de 169.90(10)°, mientras que los otros dos ángulos que ocupan las posiciones opuestas en el octaedro son N(21)-Zn(1)-S(2), con ángulo de 154.55(7)°, y N(11)-Zn(1)-S(1), con un ángulo de 147.28(7)°, más desviados de la idealidad que el N(22)-Zn(1)-N(12) debido a las limitaciones estructurales de las moléculas de ligando. El resto de ángulos de enlace en torno al átomo metálico se sitúan entre 73.16(10)° para N(22)-Zn(1)-N(21) y 104.87(8)° para N(22)-Zn(1)-S(1), lo que indica

el grado de distorsión del octaedro respecto a los ángulos *cis* ideales en una disposición octaédrica ideal.

TABLA 5.52: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo hexacoordinado de Cinc [Zn(PzAm4DM)(HPzAm4DM)]I·2H₂O

[Zn(PzAm4DM)(HPzAm4DM)]I·2H ₂ O	
N(22)-Zn(1)-N(12)	169.90(10)
N(22)-Zn(1)-N(21)	73.16(10)
N(12)-Zn(1)-N(21)	97.36(10)
N(22)-Zn(1)-N(11)	101.64(10)
N(12)-Zn(1)-N(11)	73.23(10)
N(21)-Zn(1)-N(11)	83.11(9)
N(22)-Zn(1)-S(2)	81.70(7)
N(12)-Zn(1)-S(2)	107.45(8)
N(21)-Zn(1)-S(2)	154.55(7)
N(11)-Zn(1)-S(2)	98.48(7)
N(22)-Zn(1)-S(1)	104.87(8)
N(12)-Zn(1)-S(1)	77.48(7)
N(21)-Zn(1)-S(1)	86.52(7)
N(11)-Zn(1)-S(1)	147.28(7)
S(2)-Zn(1)-S(1)	103.99(4)

En ambos ligandos los grupos tiosemicarbazona y el anillo pirazínico pueden considerarse planos, aunque varía considerablemente el ángulo diédrico que forman entre sí. Así, en la tiosemicarbazona aniónica, estos grupos forman un ángulo de 5.60(0.15)°, por lo que su disposición es prácticamente paralela y toda la molécula de tiosemicarbazona puede considerarse plana. Sin embargo, en el ligando neutro HPzAm4DM, el grupo tiosemicarbazona y el anillo pirazínico forman un ángulo entre sí de 19.36(0.11)°, por lo que la molécula se aleja bastante de la planaridad. Esta mayor planaridad de la molécula de ligando aniónico se explica por el mayor reparto de la carga π a lo largo de la molécula^(28,64). Finalmente, cabe destacar que los planos de los grupos tiosemicarbazona de ambos ligandos forman un ángulo diédrico de 81.25(0.07)°, alejándose bastante de la ortogonalidad.

– Estructura cristalina de [Zn(PzAm4Pip)₂]

El último complejo cristalino de Zn(II) sintetizado es el [Zn(PzAm4Pip)₂] (Fig. 5.27), obtenido por recristalización en DMSO del compuesto sólido pulverulento

$[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})(\text{OAc})]_2$. Tras la recristalización, desaparecen de la esfera de coordinación de los átomos metálicos del dímero las moléculas de acetato, obteniéndose un compuesto cristalino monomérico donde el átomo de $\text{Zn}(\text{II})$ está coordinado a dos moléculas de tiosemicarbazona que actúan como ligandos tridentados aniónicos N,N,S, con una coordinación octaédrica distorsionada.

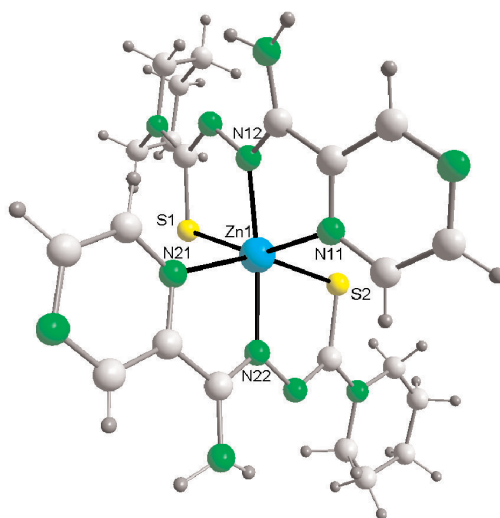


Fig. 5.27: Estructura del complejo $[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})_2]$

El complejo cristalino $[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})_2]$ es formalmente análogo al derivado de 2-pirazinaformamida ^4N -metiltiosemicarbazona ($[\text{Zn}(\text{PzAm4M})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{(7)}$) y a $[\text{Zn}(\text{Ampip})_2]$, derivado de 2-piridinformamida ^4N -piperidintiosemicarbazona, y también similar a otros complejos del tipo $[\text{Zn}(\text{L})_2]^{(72,73)}$. Las distancias de enlace entre los átomos de las tiosemicarbazonas aniónicas son bastante similares a las encontradas para el ligando aniónico PzAm4DM en el complejo octaédrico estudiado anteriormente, $[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{HPzAm4DM})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y también a las del compuesto cristalino $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{(7)}$. Así, las distancias de enlace C7-S, de 1.756(4) y 1.735(4) Å, respectivamente, se corresponden a las esperadas para una tiosemicarbazona actuando en forma *tiolato*, aunque hay una diferencia apreciable en las distancias de enlace C7-S en ambos ligandos, al igual que sucede en N3-C7, lo que indica que la tiosemicarbazona donde la distancia C7-S es de 1.756(4) Å y la distancia N3-C7 de 1.309(5) Å presenta un mayor carácter de doble enlace N3-C7, mientras que el enlace C7-S es más débil respecto al otro ligando (Tabla 5.53).

Los ángulos de enlace de las dos tiosemicarbazonas son muy similares entre sí, y, al mismo tiempo, son prácticamente idénticos a los encontrados en el ligando aniónico PzAm4Pip en el complejo cristalino $[\text{Zn}(\text{Ampip})_2]^{(1)}$, y ligeramente distintos a los de $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{(7)}$, sobre todo en la proximidad de N4, probablemente porque el grupo piperidin causa un mayor impedimento estérico que el metilo del ligando PzAm4M.

TABLA 5.53: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la moléculas de tiosemicarbazona en el complejo hexacoordinado de Cinc [Zn(PzAm4Pip)₂]

	[Zn(PzAm4Pip) ₂]
C(16)-N(12)	1.307(4)
N(12)-N(13)	1.381(4)
N(13)-C(17)	1.309(5)
C(17)-S(1)	1.756(4)
C(17)-N(14)	1.364(5)
C(26)-N(22)	1.301(4)
N(22)-N(23)	1.379(4)
N(23)-C(27)	1.323(5)
C(27)-S(2)	1.735(4)
C(27)-N(24)	1.363(5)

TABLA 5.54: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las moléculas de tiosemicarbazona en el complejo hexacoordinado de Cinc [Zn(PzAm4Pip)₂]

	[Zn(PzAm4Pip) ₂]
N(11)-C(15)-C(14)	120.2(4)
C(14)-C(15)-C(16)	123.9(4)
N(11)-C(15)-C(16)	115.8(3)
C(15)-C(16)-N(12)	115.9(3)
C(16)-N(12)-N(13)	114.7(3)
N(12)-N(13)-C(17)	115.2(3)
N(13)-C(17)-S(1)	125.4(3)
N(13)-C(17)-N(14)	116.4(3)
S(1)-C(17)-N(14)	118.2(3)
N(21)-C(25)-C(24)	119.7(4)
C(24)-C(25)-C(26)	124.2(4)
N(21)-C(25)-C(26)	116.0(3)
C(25)-C(26)-N(22)	116.9(3)
C(26)-N(22)-N(23)	114.5(3)
N(22)-N(23)-C(27)	114.4(3)
N(23)-C(27)-S(2)	126.3(3)
N(23)-C(27)-N(24)	115.1(3)
S(2)-C(27)-N(24)	118.6(3)

Por lo que se refiere a las distancias de enlace en torno al metal, cabe destacar que hay ciertas diferencias en ambas moléculas de ligando. Así, las distancias Zn-S y Zn-N2 azometino son bastante similares y, a su vez, también son parecidas a las encontradas para el ligando aniónico PzAm4DM en el complejo cristalino discutido anteriormente y a las de $[\text{Zn}(\text{Ampip})_2]^{(1)}$ y $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{(7)}$. Sin embargo, la distancia Zn-N1 pirazínico es bastante distinta en ambas tiosemicarbazonas, con valores de 2.317(3) y 2.391(3) Å, respectivamente. Esta última distancia Zn-N1 de 2.391(3) Å es la mayor observada de entre los complejos cristalinos de Zn(II), lo que nos indica que dicho enlace es el más débil de los estudiados hasta el momento para el átomo de zinc con el nitrógeno pirazínico, aunque similar al valor de las distancias Zn-N1 pirazínico en $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})_2] \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}^{(7)}$.

TABLA 5.55: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal por las dos moléculas de tiosemicarbazona en el complejo hexacoordinado de Cinc $[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})_2]$

	$[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})_2]$
Zn(1)-S(1)	2.4243(10)
Zn(1)-N(11)	2.317(3)
Zn(1)-N(12)	2.068(3)
Zn(1)-S(2)	2.3999(11)
Zn(1)-N(21)	2.391(3)
Zn(1)-N(22)	2.086(3)

Respecto a los ángulos de enlace en torno al centro metálico, cabe destacar que todos los ángulos con átomos en *trans* del octaedro distorsionado toman valores próximos a 155°, prácticamente idénticos a los encontrados en el complejo $[\text{Zn}(\text{Am4Pip})_2]^{(1)}$, lo que nos confirma una distorsión apreciable en el octaedro de coordinación del átomo metálico.

Los átomos de los grupos tiosemicarbazona (C6-N2-N3-C7-S-N4) y los del anillo pirazínico (N1-C1-C2-N6-C4-C5) pueden considerarse incluidos en sendos planos, que forman ángulos entre sí de 12.79(0.24) y 6.84(0.18)° respectivamente, por lo que existe una diferencia significativa entre la planaridad de ambos ligandos. El ángulo formado por los planos de mínimos cuadrados que contienen el grupo tiosemicarbazona de ambos ligandos es de 83.20(0.07)°, lo que indica una importante desviación respecto a la ortogonalidad, y es una prueba más de la distorsión respecto a la geometría octaédrica ideal.

TABLA 5.56: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo hexacoordinado de Cinc [Zn(PzAm4Pip)₂]

	[Zn(PzAm4Pip) ₂]
N(22)-Zn(1)-N(12)	155.74(11)
N(22)-Zn(1)-N(21)	72.19(11)
N(12)-Zn(1)-N(21)	86.88(12)
N(22)-Zn(1)-N(11)	91.39(12)
N(12)-Zn(1)-N(11)	73.41(11)
N(21)-Zn(1)-N(11)	82.54(11)
N(22)-Zn(1)-S(2)	81.08(8)
N(12)-Zn(1)-S(2)	117.20(9)
N(21)-Zn(1)-S(2)	152.30(9)
N(11)-Zn(1)-S(2)	91.15(8)
N(22)-Zn(1)-S(1)	112.48(9)
N(12)-Zn(1)-S(1)	80.77(9)
N(21)-Zn(1)-S(1)	95.07(9)
N(11)-Zn(1)-S(1)	154.16(9)
S(2)-Zn(1)-S(1)	101.85(4)

5.3.2. Cadmio

5.3.2.1. Complejos con índice de coordinación 5

5.2.3.1.1. Tiosemicarbazonas neutras

– Estructuras de tiosemicarbazonas con haluros de cadmio

Las estructuras cristalinas de los complejos del tipo [Cd(HL)X₂] donde el átomo metálico está pentacoordinado, comportándose la tiosemicarbazona como ligando tridentado neutro N,N,S se muestran en las Fig. 5.28 a 5.32 y en las tablas 5.57 a 5.61 se encuentran recogidas las principales distancias y ángulos de enlace de estos compuestos.

Todos estos complejos cristalinos se obtuvieron a partir de los respectivos sólidos pulverulentos [Cd(HL)X₂] por recristalización en DMSO, conservándose la misma estructura en el sólido cristalino respecto al producto no cristalino de partida, con la única variación de la inclusión de una molécula de DMSO de cristalización. Un caso particular es el del complejo [Cd(HPzAm4Hex)I₂]·PzHexim134tdaz·DMSO, donde hay una molécula de tiadiazol de cristalización a mayores que será discutida posteriormente.

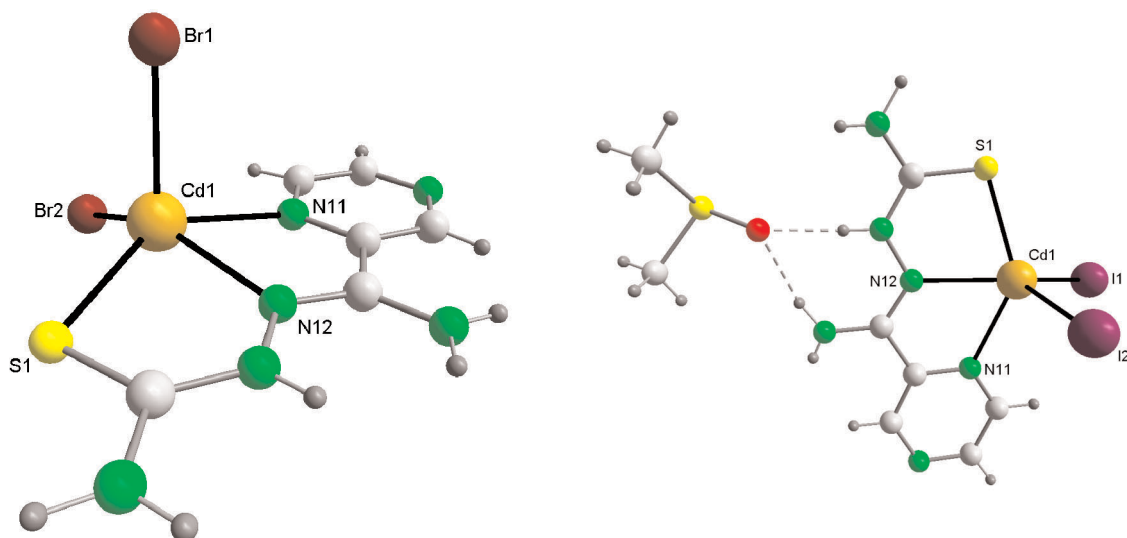


Fig. 5.28: Estructuras cristalinas de $[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$, omitiendo la molécula de disolvente, y $[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]\cdot\text{DMSO}$

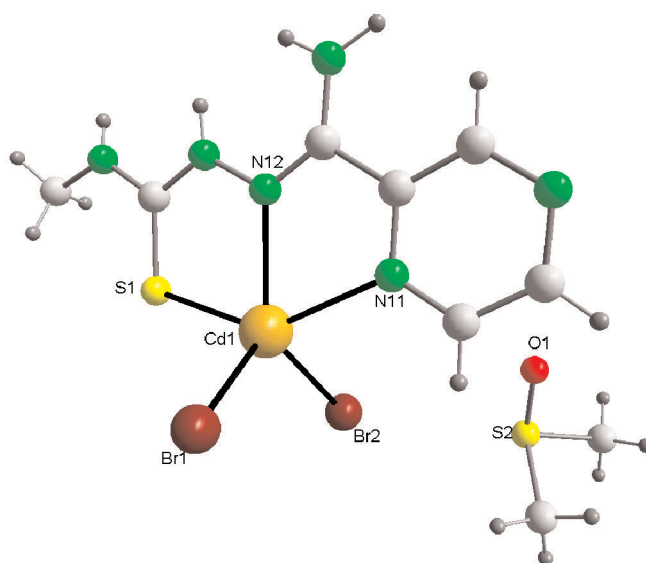


Fig. 5.29: Estructura cristalina de $[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$

En todas las estructuras se puede observar que el ligando neutro actúa como tridentado a través de los nitrógenos pirazínico y azometino y a través del azufre; completándose el índice de coordinación 5 en torno al metal con dos átomos de halógeno(1,13,74,75).

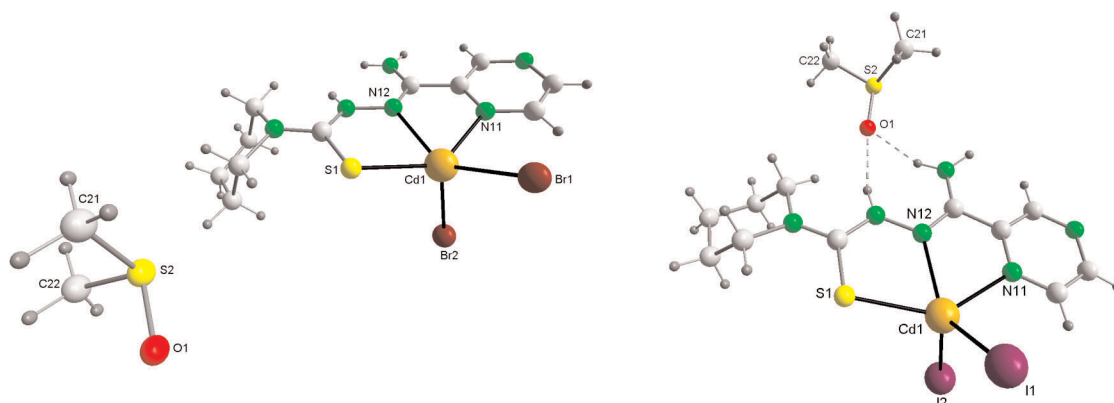


Fig. 5.30: Estructuras cristalinas de $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Pip})\text{I}_2]\cdot\text{DMSO}$

Los valores del parámetro geométrico τ , donde α se corresponde con el ángulo N2-Cd-X y β con N1-Cd-S, donde X corresponde al átomo de halógeno(2) en los complejos $[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$, $[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hex})\text{I}_2]\cdot\text{PzHexim134tdaz}\cdot\text{DMSO}$ y al halógeno(1) en el resto de compuestos, se encuentran recogidos en la tabla 5.57.

Tabla 5.57: Grado de distorsión del poliedro de coordinación ideal τ para los complejos pentacoordinados con haluros de cadmio

COMPUESTO	$\beta(\text{N1-Cd-S})$	$\alpha(\text{N2-Cd-X1})$	Δ	τ
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$	138.43(10)	146.42(11)*	7.99	0.13
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]\cdot\text{DMSO}$	138.69(8)	141.86(9)	3.17	0.05
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$	141.54(9)	128.12(10)*	13.42	0.22
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$	138.38(9)	139.97(8)	0.99	0.02
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4Pip})\text{I}_2]\cdot\text{DMSO}$	140.57(11)	132.19(10)	8.38	0.14
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$	137.07(10)	142.81(10)	5.74	0.10
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hex})\text{I}_2]\cdot\text{PzHexim134tdaz}\cdot\text{DMSO}$	134.49(9)	140.65(8)*	6.16	0.10
<i>bpt</i>	120.0	180.0	60.0	1.0
<i>p-t</i>	180.0	180.0	0	0

*: $\alpha(\text{N2-Cd-X2})$

Los valores del parámetro τ , que se encuentran en el intervalo 0.02-0.22, nos indican que todos los complejos de cadmio están más próximos a una geometría piramidal de base cuadrada que a una bipirámide trigonal, tal como sucede en complejos análogos derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazona^(1,10,12,74). En la disposición de pirámide de base cuadrada, los tres átomos coordinantes de la tiosemicarbazona ocupan tres de las posiciones de la pirámide, y un átomo de halógeno ocupa la última posición de coordi-

nación de dicha base, mientras que el otro átomo de halógeno se sitúa en la posición apical. Según los valores de τ , el complejo que presentaría una mayor distorsión hacia una bipirámide trigonal sería el $[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$, con $\tau=0.22$, aunque la distorsión es mucho menor que la encontrada en el complejo $[\text{Cd}(\text{HAm4DH})\text{Br}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]^{(74)}$, de $\tau=0.38$. Por los valores observados para el índice de trigonalidad en estos complejos no parece que exista una correlación clara entre el valor de dicho parámetro y la naturaleza del ligando o halógeno presente en cada compuesto.

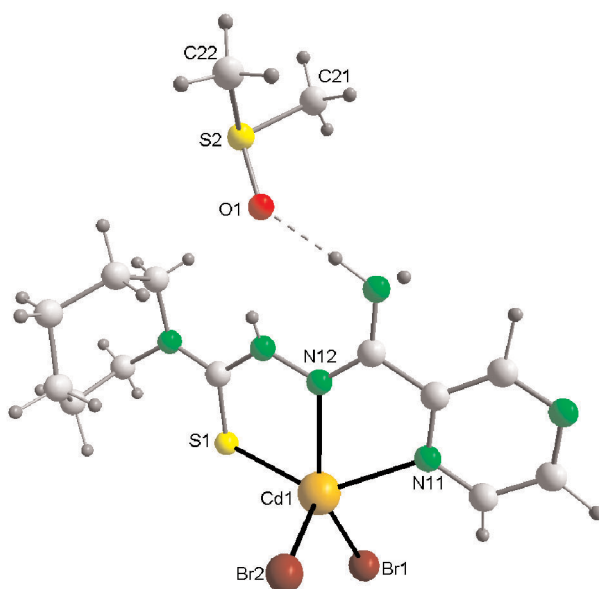


Fig. 5.31: Estructura cristalina de $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$

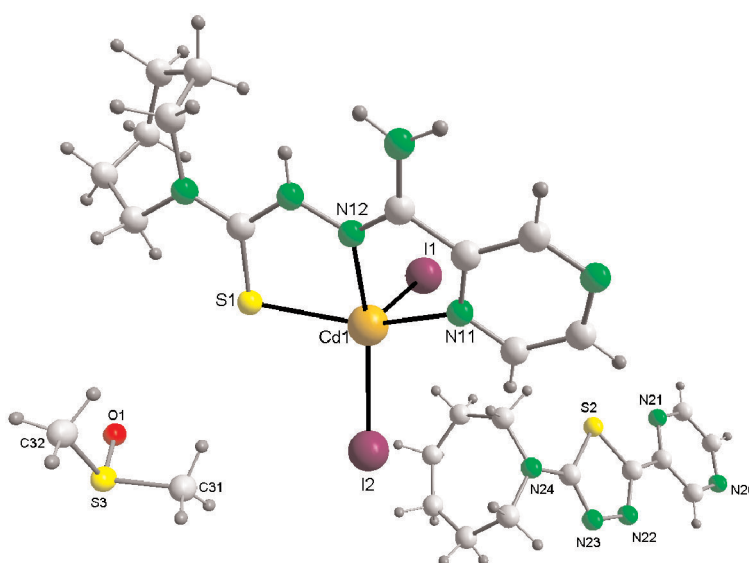


Fig. 5.32: Estructura cristalina de $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hex})\text{I}_2]\cdot\text{PzHexim134tdaz}\cdot\text{DMSO}$

TABLA 5.58: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la tiosemicarbazona en complejos pentacoordinados con haluros de Cadmio

	C(6)-N(2)	N(2)-N(3)	N(3)-C(7)	C(7)-S(1)	C(7)-N(4)
[Cd(HP _z Am4DH)Br ₂]·DMSO	1.292(6)	1.377(6)	1.341(6)	1.700(5)	1.344(6)
[Cd(HP _z Am4DH)I ₂]·DMSO	1.293(5)	1.383(5)	1.343(5)	1.692(4)	1.330(5)
[Cd(HP _z Am4M)Br ₂]·DMSO	1.286(6)	1.367(5)	1.326(6)	1.696(5)	1.316(6)
[Cd(HP _z Am4Pip)Br ₂]·DMSO	1.296(5)	1.386(4)	1.347(5)	1.710(4)	1.336(5)
[Cd(HP _z Am4Pip)I ₂]·DMSO	1.303(6)	1.382(5)	1.352(6)	1.704(5)	1.331(6)
[Cd(HP _z Am4Hexim)Br ₂]·DMSO	1.299(6)	1.380(5)	1.361(6)	1.710(5)	1.328(6)
[Cd(HP _z Am4Hex)I ₂]·PzHexim134tdaz·DMSO	1.290(5)	1.390(4)	1.362(5)	1.701(4)	1.334(5)

TABLA 5.59: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la tiosemicarbazona en complejos pentacoordinados con haluros de Cadmio

	N(1)-C(5) C(4)	C(4)-C(5) C(6)	N(1)-C(5)- C(6)	C(5)-C(6)- N(2)	C(6)-N(2)- N(3)	N(2)-N(3)- C(7)	N(3)-C(7)- S(1)	S(1)-C(7)- N(4)
[Cd(HP _z Am4DH)Br ₂]·DMSO	120.0(5)	122.6(5)	117.5(4)	114.7(4)	118.4(4)	119.9(4)	124.9(4)	119.5(4)
[Cd(HP _z Am4DH)I ₂]·DMSO	119.3(4)	123.1(4)	117.6(3)	115.0(4)	117.8(3)	119.7(3)	124.7(3)	119.6(3)
[Cd(HP _z Am4M)Br ₂]·DMSO	119.7(4)	123.3(4)	117.1(4)	115.1(4)	119.0(3)	121.7(4)	123.7(3)	120.0(3)
[Cd(HP _z Am4Pip)Br ₂]·DMSO	120.2(4)	123.5(4)	116.3(3)	114.7(3)	118.4(3)	120.0(3)	122.0(3)	120.0(3)
[Cd(HP _z Am4Pip)I ₂]·DMSO	120.5(5)	121.3(5)	118.2(4)	114.6(4)	117.7(4)	120.5(4)	121.6(4)	120.7(4)
[Cd(HP _z Am4Hexim)Br ₂]·DMSO	119.7(5)	123.3(5)	117.0(4)	115.2(4)	119.8(4)	119.7(4)	121.8(4)	119.7(3)
[Cd(HP _z Am4Hex)I ₂]·PzHexim134tdaz·DMSO	120.3(4)	123.2(4)	116.5(4)	114.8(3)	118.1(3)	119.0(3)	122.1(3)	120.2(3)

En estos complejos cristalinos las distancias de enlace de la tiosemicarbazona difieren ligeramente de sus valores en los respectivos ligandos, siendo estas diferencias más significativas en los compuestos de HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim debido a que los ligandos libres, en estos casos, adoptaban una estructura tipo E', con el protón hidrazínico situado sobre N2, mientras que, al producirse la coordinación, el protón hidrazínico se sitúa sobre N3 y el enlace C7-S se convierte formalmente en un doble enlace. Cabe destacar que, en los complejos análogos con bromuros e yoduros de zinc, la distancia C7-S es más corta para el caso de los complejos donde el halógeno presente es yodo⁽¹⁾. En los complejos con HPzAm4DH y HPzAm4M, las distancias entre los átomos del grupo tiosemicarbazonas son muy similares a las de los ligandos libres de partida, mientras que en HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim se produce un alargamiento de la distancia de enlace N3-C7 respecto a la tiosemicarbazona libre, acortándose la distancia C7-S como consecuencia del aumento del carácter de doble enlace, situándose próxima a 1.7 Å, que es un valor más acorde para un enlace doble C=S, y similar al encontrado en este tipo de complejos [Cd(HL)X₂]^(1,5,13). También cabe resaltar el fortalecimiento del enlace C7-N4 en los complejos con tiosemicarbazonas disustituidas sobre N4 respecto a los ligandos libres. De hecho, en estos compuestos cristalinos de Cd(II), la distancia de enlace C7-N4 (en torno a 1.33 Å) es menor que la N3-C7 (entre 1.347(5) y 1.362(5) Å), lo que indica una mayor grado de multiplicidad de enlace con N4, al contrario de lo que sucedía en las tiosemicarbazonas disustituidas sobre N4 de partida⁽¹⁾.

La coordinación también modifica los ángulos de enlace próximos al nitrógeno imínico (N2) y al azufre tiona. Así, para los ligandos no disustituidos sobre N4, se aprecia un ligero aumento del ángulo de enlace N2-N3-C7 respecto al ligando de partida, mientras que hay una apertura significativa del enlace N3-C7-S y una clara disminución del ángulo S-C7-N4. Sin embargo, en los complejos con HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim, las variaciones en los ángulos respecto a la tiosemicarbazona libre son mucho más significativas. Así, por ejemplo, el ángulo N2-N3-C7 se incrementa notablemente respecto a los ligandos de partida, pasando de unos valores menores de 113° a ángulos mayores de 119°. También se produce un aumento significativo del ángulo de enlace N3-C7-N4, que pasa de valores en torno a 114-115° a ángulos de unos 118°. Por otra parte, se hacen claramente más agudos los ángulos C5-C6-N2, C6-N2-N3, N3-C7-S y S-C7-N4. De todos estos cambios deducimos que la coordinación del ligando en el caso de las tiosemicarbazonas disustituidas sobre N4 produce en dichas moléculas muchos más cambios en cuanto a distribución de su densidad electrónica y en cuanto a su conformación que en las tiosemicarbazonas no disustituidas, donde las modificaciones respecto al ligando libre son menores. Los valores encontrados para estos ángulos son semejantes a los de otros complejos similares tanto para compuestos con tiosemicarbazonas no disustituidas sobre N4^(36,61,74) como para tiosemicarbazonas disustituidas^(10,12,62).

Por lo que respecta a las distancias de coordinación en torno al átomo metálico, de nuevo observamos que la distancia de enlace Cd-N2 azometino (entre 2.352(3) y 2.385(3) Å) es menor que la Cd-N1 pirazínico, al igual que sucedía en los complejos metálicos estudiados anteriormente y como ocurre en muchos complejos similares con

derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazona⁽¹⁾. Sin embargo, cabe destacar que estas diferencias entre ambas distancias de enlace son mucho menos significativas que las encontradas en los complejos cristalinos estudiados anteriormente. De hecho, en la bibliografía hemos encontrado bastantes ejemplos donde la distancia Cd-N1 (de un grupo piridina) era menor^(5,6,13,61) que la Cd-N2 con el nitrógeno azometino o, al menos, muy similar^(1,75). Así, por ejemplo, en el complejo $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hex})\text{I}_2] \cdot \text{PzHexim134tdaz} \cdot \text{DMSO}$ las distancias toman los valores de 2.385(3) Å para el enlace Cd-N2 y 2.400 Å para Cd-N1, que son distancias de enlace muy similares^(62,75). Cabe destacar también que la diferencia entre estos dos enlaces es mayor en el caso de los complejos con el ligando HPzAm4DH, como consecuencia de que, para los complejos con este ligando, las distancias Cd-N1 pirazínico son claramente mayores que para el resto de compuestos, situándose por encima de 2.4 Å.

Por lo que respecta a las distancias Cd-S, se sitúan entre 2.5464(12) Å para el complejo $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}_2] \cdot \text{DMSO}$ y 2.5908(13) Å para $[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2] \cdot \text{DMSO}$, similares a las encontradas en otros complejos con tiosemicarbazonas derivadas de 2-piridininformamida^(10,12,62,74) pero ligeramente menores que las encontradas en otros compuestos análogos^(5,6,75). Cabe resaltar que las distancias Cd-S son ligeramente menores en los complejos con tiosemicarbazonas disustituídas sobre N4, lo que indicaría una mayor fortaleza de enlace con el átomo metálico. Asimismo, en los complejos donde el átomo de halógeno presente es bromo, la distancia Cd-S es ligeramente menor que en sus análogos con yodo.

Como es normal debido al radio de los átomos, las distancias Cd-X aumentan al pasar del bromo al yodo. También debemos diferenciar las distancias Cd-X con el átomo en posición apical de la pirámide de base cuadrada en torno al metal de la distancia Cd-X con el halógeno que está formando parte de la base de la pirámide. Así, en todos los complejos cristalinos $[\text{Cd}(\text{HL})\text{X}_2]$, la distancia Cd-X en posición apical es en torno a 0.05 Å mayor que la distancia metal-halógeno de la base de la pirámide, exceptuando el complejo $[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{Br}_2] \cdot \text{DMSO}$, donde la distancia Cd-Br(1) (en posición apical) es menor que la Cd-Br(2) situado en la base de la pirámide. En este último caso, la diferencia respecto al resto de complejos puede deberse a la mayor distorsión respecto a la geometría piramidal de base cuadrada, con un valor de τ de 0.22, siendo los ángulos N(2)-Cd-Br(1) y N(2)-Cd-Br(2) bastante próximos entre sí, con valores de 119.00(10) y 128.12(10)°, mientras que en el resto de complejos dichos enlaces N2-Cd-X toman valores bastante dispares, ya que el ángulo N2-Cd-X de la base de la pirámide para el resto de complejos se sitúa entre 103-112°.

Los valores para las distancias de enlace Cd-Br y Cd-I están de acuerdo con datos bibliográficos para compuestos pentacoordinados de Cd(II) con tiosemicarbazonas del tipo $[\text{Cd}(\text{HL})\text{X}_2]$ ^(1,5,6,17) con ligandos halógeno terminales.

Nuevamente, tanto los átomos del anillo pirazínico como los correspondientes al grupo tiosemicarbazona pueden considerarse situados en respectivos planos en estos

TABLA 5.60: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en complejos pentacoordinados con haluros de Cadmio

	Cd-X(1)	Cd-X(2)	Cd-S(1)	Cd-N(1)	Cd-N(2)
[Cd(HPzAm4DH)Br ₂] \cdot DMSO	2.6271(8)	2.5727(8)	2.5856(16)	2.429(4)	2.368(4)
[Cd(HPzAm4DH)I ₂] \cdot DMSO	2.7410(6)	2.8073(6)	2.5908(13)	2.437(3)	2.370(3)
[Cd(HPzAm4M)Br ₂] \cdot DMSO	2.5642(7)	2.5900(6)	2.5772(14)	2.388(4)	2.352(3)
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂] \cdot DMSO	2.5651(6)	2.6190(7)	2.5464(12)	2.386(3)	2.363(3)
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂] \cdot DMSO	2.7385(8)	2.7791(8)	2.5686(16)	2.396(4)	2.355(4)
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂] \cdot DMSO	2.5673(8)	2.6262(8)	2.5499(14)	2.393(4)	2.362(4)
[Cd(HPzAm4Hex)I ₂] \cdot PzHexim134tdaz \cdot DMSO	2.7804(5)	2.7476(5)	2.5709(13)	2.400(3)	2.385(3)

TABLA 5.61: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en complejos pentacoordinados con haluros de Cadmio

	N(1)-Cd-X(1)	N(1)-Cd-X(2)	N(1)-Cd-N(2)	N(1)-Cd-N(2)	N(2)-Cd-X(1)	N(2)-Cd-X(2)	X(1)-Cd-X(2)	S(1)-Cd-X(1)	S(1)-Cd-X(2)	S(1)-Cd-N(1)	S(1)-Cd-N(2)
[Cd(HPzAm4DH)Br ₂] \cdot DMSO	95.40(10)	95.17(10)	66.81(14)	104.29(10)	146.42(11)	105.49(2)	108.88(4)	109.43(4)	138.43(10)	74.62(11)	
[Cd(HPzAm4DH)I ₂] \cdot DMSO	96.64(8)	94.71(8)	66.75(11)	141.86(9)	108.24(9)	107.138(15)	106.17(3)	110.21(3)	138.69(8)	74.22(8)	
[Cd(HPzAm4M)Br ₂] \cdot DMSO	98.33(9)	91.78(9)	67.82(12)	119.00(10)	128.12(10)	110.62(2)	107.33(4)	104.89(4)	141.54(9)	74.73(9)	
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂] \cdot DMSO	90.45(8)	100.05(8)	67.27(11)	139.97(8)	110.51(8)	105.73(2)	110.89(3)	107.31(4)	138.38(9)	73.96(8)	
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂] \cdot DMSO	95.24(11)	92.54(11)	67.49(14)	132.19(10)	111.31(10)	113.77(2)	105.35(5)	108.61(5)	140.57(11)	73.82(10)	
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂] \cdot DMSO	91.76(10)	98.12(10)	67.79(13)	142.81(10)	105.62(10)	107.89(3)	108.14(4)	110.51(4)	137.07(10)	73.95(10)	
[Cd(HPzAm4Hex)I ₂] \cdot PzHexim134tdaz \cdot DMSO	94.80(9)	96.99(8)	66.81(11)	103.58(8)	140.65(8)	113.688(15)	114.83(4)	101.07(3)	134.49(9)	72.89(8)	

complejos de cadmio. Respecto a los ángulos diédricos que forman dichos planos de mínimos cuadrados, se sitúan entre $2.57(0.19)^\circ$ para el complejo $[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$ y $9.15(0.27)^\circ$ para $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$, por lo que toda la molécula de ligando puede considerarse aproximadamente plana, aunque las desviaciones respecto a dicha planaridad son mayores en los compuestos con tiosemicarbazonas disustituidas.

5.2.3.1.2. Tiosemicarbazonas aniónicas

– Estructuras de complejos dímeros de tiosemicarbazonas con haluros de cadmio

En las estructuras cristalinas de los complejos $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2\cdot 2\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2\cdot 2\text{DMSO}$ del tipo $[\text{Cd}(\text{L})\text{X}]_2$, el átomo metálico está pentacoordinado, comportándose la tiosemicarbazona como ligando tridentado aniónico N,N,S, con las otras posiciones de coordinación en torno al Cd(II) ocupadas por un átomo de halógeno y un azufre de otra molécula de tiosemicarbazona que actúa como puente entre los centros metálicos que ocupan posiciones equivalentes en la unidad asimétrica, tal como sucedía en los complejos dímeros de Zn(II). Las estructuras de los dos complejos dímeros de Cd(II) con el átomo metálico pentacoordinado se muestran en las Fig. 5.33 y 5.34 y en las tablas 5.62 a 5.66 se recogen las principales distancias y ángulos de enlace de estos compuestos.

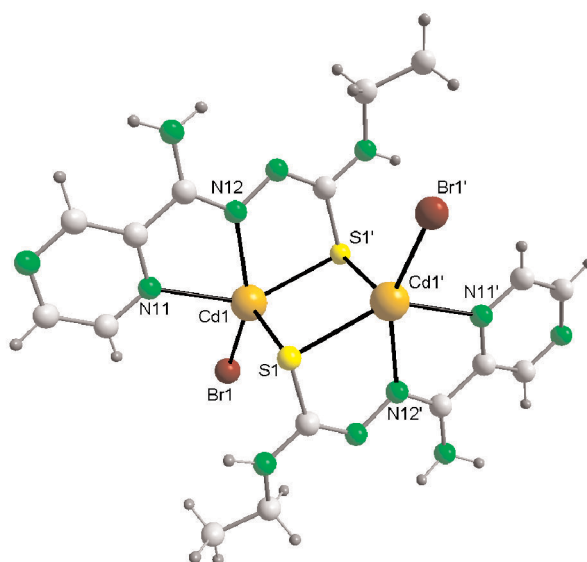


Fig. 5.33: Estructura del complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2\cdot 2\text{DMSO}$, omitiendo las moléculas de disolvente

Estos complejos cristalinos fueron obtenidos mediante recristalización en DMSO de los compuestos sólidos pulverulentos $[\text{Cd}(\text{HPzAm4E})\text{Br}_2]$ y $[\text{Cd}(\text{HPzAm4E})\text{I}_2]$, por lo que, para llegar a los complejos cristalinos, se produce la desprotonación del ligando y la

pérdida de un átomo de halógeno de la esfera de coordinación del Cd(II), pasando el átomo de azufre *tiolato* a actuar como puente entre dos átomos metálicos, tal como sucedía en los dímeros análogos de Zn(II), y también de forma similar a lo que ocurre en otros complejos cristalinos con ligandos tiosemicarbazona del tipo $[\text{Hg}(\text{L})\text{X}]_2^{(1,12,68)}$. En estos compuestos binucleares se observa la presencia de la unidad Cd_2S_2 , que también se ha encontrado en compuestos dímeros de Cd(II) con bis-tiosemicarbazonas^(76,77) y con tiosemicarbazonas tridentadas S,N,S⁽⁷⁸⁾. También se han observado complejos con tiosemicarbazonas con 3 y hasta 7 átomos de Cd(II) con unidades Cd_2S_2 ⁽⁷⁸⁾, y se conoce la existencia de otros dímeros con puentes *tiolato* con otros ligandos (bipiridina o fenantrolina) presentes en la estructura^(79,80).

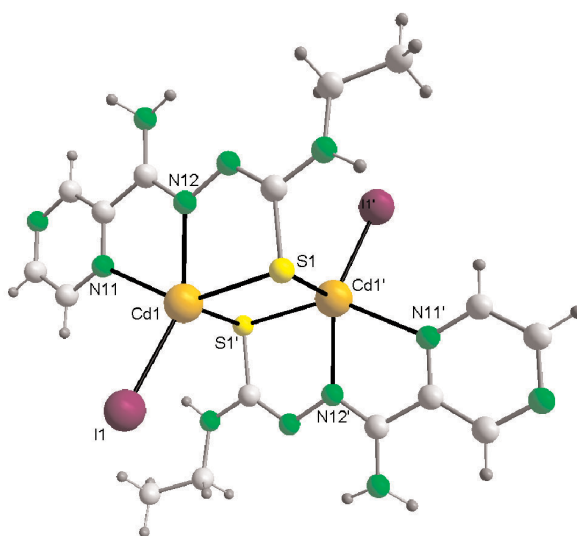


Fig. 5.34: Estructura del complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$, omitiendo las moléculas de disolvente

TABLA 5.62: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos pentacoordinados dímeros de cadmio $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$

	$[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2 \cdot 2\text{DMSO}^{(a)}$	$[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$
C(16)-N(12)	1.294(4)	1.295(4)
N(12)-N(13)	1.387(4)	1.387(4)
N(13)-C(17)#1 ^(a)	1.304(4)	1.309(4)
C(17)-S(1)	1.778(4)	1.780(3)
C(17)-N(14)	1.341(5)	1.338(4)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: $-x+2, -y+1, -z$

Las distancias de enlace entre los átomos del grupo tiosemicarbazona, que se recogen en la Tabla 5.62, muestran diferencias importantes para el grupo tioamida respecto al

ligando libre y también respecto a los complejos del tipo $[\text{Cd}(\text{HL})\text{X}_2]$ estudiados anteriormente. Así, la distancia de enlace N3-C7 se sitúa próxima a 1.30 Å, indicando un significativo carácter de enlace múltiple, acercándose a los valores encontrados para C6-N2, siendo claramente menor que las encontradas en el ligando libre HPzAm4E y en los complejos cristalinos pentacoordinados de Cd(II) estudiados anteriormente, donde la tiosemicarbazona actuaba de forma neutra. Por otra parte, se produce un ligero aumento de la distancia de enlace C7-N4 respecto al ligando libre de partida, lo que indica un ligero debilitamiento de este enlace por la menor contribución de la forma resonante con doble enlace C7=N4. Sin embargo, donde la coordinación como ligando aniónico produce un efecto mayor es en la distancia de enlace C7-S, pasa a situarse en torno a 1.78 Å, similar a la encontrada en un dímero de Cd(II) con bis-tiosemicarbazona⁽⁷⁶⁾, mientras que en el ligando de partida dicha distancia de enlace era de 1.683(4) Å, y en los complejos del tipo $[\text{M}(\text{HL})\text{X}_2]$ estaba en torno a 1.70 Å. Por lo tanto, en $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$, la tiosemicarbazona está en forma *tiolato*, y la distancia C7-S se aproxima a la esperada para un enlace sencillo⁽⁶⁹⁾, lo que también está relacionado con la actuación del átomo de azufre como puente entre los átomos de Cd(II).

TABLA 5.63: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos pentacoordinados dímeros de cadmio $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$

	$[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2 \cdot 2\text{DMSO}^{(a)}$	$[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$
N(11)-C(15)-C(14)	120.1(3)	120.7(3)
C(14)-C(15)-C(16)	122.9(3)	122.3(3)
N(11)-C(15)-C(16)	117.0(3)	117.0(3)
C(15)-C(16)-N(12)	117.2(3)	116.7(3)
C(16)-N(12)-N(13)	113.6(3)	113.3(2)
N(12)-N(13)-C(17)(#1) ^(a)	116.0(3)	116.1(2)
N(13)(#1) ^(a) -C(17)-S(1)	127.7(3)	127.5(2)
N(13)(#1) ^(a) -C(17)-N(14)	117.3(3)	117.8(3)
S(1)-C(17)-N(14)	115.0(3)	114.7(2)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x+2, -y+1, -z

Por lo que respecta a los ángulos de enlace más importantes de la tiosemicarbazona en cada complejo, recogidos en la Tabla 5.63, cabe destacar que disminuyen los ángulos C6-N2-N3, N2-N3-C7 y S-C7-N4 respecto a los encontrados en los complejos $[\text{Cd}(\text{HL})\text{X}_2]$ y se hacen mayores los ángulos C5-C6-N2, N3-C7-S y N3-C7-N4, lo que se debe tanto a la actuación del ligando como *tiolato* como a que el azufre actúa como puente entre los átomos de cadmio(II).

Analizando las distancias de enlace en torno a los centros metálicos, cabe resaltar que la distancia Cd-N2 azometino es menor respecto a los complejos donde la tiosemicarba-

zona actuaba como ligando neutro^(1,13,75), con valores menores de 2.3 Å, mientras que las distancias Cd-N1 pirazínico están por encima de 2.4 Å, siendo, en general, algo mayores que las encontradas en los complejos cristalinos [Cd(HL)X₂] estudiados anteriormente. El hecho de que la distancia Cd-N2 sea menor que la encontrada en los complejos cristalinos indica una coordinación más fuerte de las tiosemicarbazonas aniónicas en [Cd(PzAm4E)Br]₂·2DMSO y [Cd(PzAm4E)I]₂·2DMSO. Por otra parte, tanto la distancia Cd-Br (2.5482(6) Å) como la Cd-I (2.7288(8) Å) también son ligeramente menores que las encontradas tanto para los átomos de halógeno en posiciones apicales como axiales en los compuestos cristalinos [Cd(HL)X₂]. El enlace Cd-S correspondiente a la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado con el átomo metálico es ligeramente más corto que el enlace Cd-S con el azufre de la tiosemicarbazona vecina que actúa como puente respecto al otro átomo de Cd(II) presente en la unidad asimétrica, tal como sucede en los dímeros con una tiosemicarbazona tetradentada⁽⁷⁷⁾ y tridentada NS₂⁽⁷⁸⁾. Así, para el complejo [Cd(PzAm4E)Br]₂·2DMSO, el enlace Cd(1)-S(1)#1, correspondiente a la unión entre el metal y el azufre de la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado aniónico respecto al centro metálico, toma un valor de 2.6370(10) Å, ligeramente más corto que el enlace Cd(1)-S(1) con el átomo de azufre de la otra molécula de tiosemicarbazona de la unidad asimétrica, donde la distancia de enlace es de 2.6406(11) Å. En el otro complejo, [Cd(PzAm4E)I]₂·2DMSO, el enlace de cada metal con la tiosemicarbazona tridentada respecto a dicho átomo, Cd(1)-S(1), toma un valor de 2.6394(9) Å, mientras que el enlace con el otro átomo de azufre de la tiosemicarbazona que actúa como monodentada respecto al centro metálico, Cd(1)-S(1)#1 en este caso, tiene una distancia de enlace de 2.6502(10) Å. Sin embargo, podemos observar que todas las distancias Cd-S son similares, aunque ligeramente menores respecto al azufre de la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado, justo al contrario de lo que sucedía con los complejos cristalinos dímeros de Zn del tipo [Zn(L)X]₂. Dichos valores de las distancias Cd-S están dentro del intervalo esperado para distancias Cd-S en unidades Cd₂S₂, según lo encontrado en compuestos similares donde está presente dicha unidad⁽⁷⁶⁻⁸⁰⁾.

TABLA 5.64: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en los complejos pentacoordinados dímeros de cadmio [Cd(PzAm4E)Br]₂·2DMSO y [Cd(PzAm4E)I]₂·2DMSO

	[Cd(PzAm4E)Br] ₂ ·2DMSO ^(a)	[Cd(PzAm4E)I] ₂ ·2DMSO ^(a)
Cd(1)-N(12)	2.286(3)	2.295(2)
Cd(1)-N(11)	2.426(3)	2.434(3)
Cd(1)-S(1)#1	2.6370(10)	2.6502(10)
Cd(1)-S(1)	2.6406(11)	2.6394(9)
Cd(1)-X(1)	2.5482(6)	2.7288(8)
Cd(1)-Cd(1)#1	3.6105(7)	3.6089(7)
S(1)-S(1)#1	3.8493(19)	3.8672(17)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x+2, -y+1, -z

Por lo que respecta a las distancias Cd(1)...Cd(1)#1, toman valores en torno a 3.61 Å, casi idénticos al encontrado en el complejo [CdC₁₆H₁₄N₆S₂]₂·2DMF⁽⁷⁷⁾, mientras que las distancias S(1)...S(1)#1, próximas a 3.85 Å, son mayores que las encontradas en el complejo citado anteriormente.

TABLA 5.65: Grado de distorsión del poliedro de coordinación ideal t para los complejos pentacoordinados dimeros de cadmio [Cd(PzAm4E)Br]₂·2DMSO y [Cd(PzAm4E)I]₂·2DMSO

	β (N12-Cd1-X1)	α (N11-Cd1-S1#1) / (N11-Cd1-S1)	Δ	τ
[Cd(PzAm4E)Br] ₂ ·2DMSO ^(a)	148.77(8)	143.61(8)	5.16	0.09
[Cd(PzAm4E)I] ₂ ·2DMSO ^(a)	148.50(7)	143.14(7)	5.36	0.09

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x+2, -y+1, -z

En cuanto a la geometría de coordinación en torno al átomo metálico, se puede describir como piramidal de base cuadrada distorsionada, según los valores encontrados para el parámetro τ (Tabla 5.65), que toma un valor de 0.09 para ambos compuestos. En estos casos, los átomos situados en la base de la pirámide son siempre los tres correspondientes a la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado aniónico respecto al centro metálico considerado y el átomo de halógeno, ocupando la posición apical de la pirámide el azufre *tiolato* de la tiosemicarbazona que actúa como ligando monodentado a través de dicho átomo⁽⁷⁶⁾. En ambos complejos el ángulo mayor es el que sitúa en posición *trans* al N2 imínico y al átomo de halógeno, que toma un valor próximo a 149° en ambos complejos. El otro ángulo que definen los átomos situados en la base de la pirámide es el N1-Cd-S de la tiosemicarbazona tridentada, próximo a 143°. Comparando estas estructuras con la de los compuestos dimeros [Zn(L)X₂] estudiados anteriormente, se observa que los ángulos α y β que se utilizan para definir el valor de τ toman valores muy próximos, existiendo en los complejos de Cd(II) una menor distorsión respecto a la geometría piramidal de base cuadrada, lo que puede deberse al mayor tamaño del centro metálico.

En estos dos complejos del tipo [Cd(L)X]₂, a diferencia de lo que ocurría en sus análogos con Zn(II), la unidad Cd₂S₂ es plana, con ángulos S(1)-Cd(1)-S(1)#1 próximos a 94° y ángulos Cd(1)-S(1)-Cd(1)#1 en torno a 86°, alejándose ligeramente de los esperados para un rectángulo ideal.

Los ángulos diédricos entre los planos de mínimos cuadrados de la molécula de tiosemicarbazona y el anillo pirazínico toman valores de 5.00(0.17)° en [Cd(PzAm4E)Br]₂·2DMSO y 5.67(0.20)° en [Cd(PzAm4E)I]₂·2DMSO, lo que indica que los ligandos son aproximadamente planos.

TABLA 5.66: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en los complejos pentacoordinados dimeros de cadmio [Cd(PzAm4E)Br]₂·2DMSO y [Cd(PzAm4E)I]₂·2DMSO

	[Cd(PzAm4E)Br] ₂ ·2DMSO ^(a)	[Cd(PzAm4E)I] ₂ ·2DMSO ^(a)
N(12)-Cd(1)-N(11)	69.25(10)	68.79(9)
N(12)-Cd(1)-S(1)#1	74.88(8)	101.22(7)
N(11)-Cd(1)-S(1)#1	143.61(8)	98.18(7)
N(12)-Cd(1)-X(1)	148.77(8)	148.50(7)
N(11)-Cd(1)-X(1)	94.16(7)	94.92(7)
S(1)#1-Cd(1)-X(1)	114.32(3)	107.868(19)
N(12)-Cd(1)-S(1)	100.88(8)	74.77(7)
N(11)-Cd(1)-S(1)	98.76(8)	143.14(7)
S(1)-Cd(1)-S(1)#1	93.67(3)	93.96(3)
S(1)-Cd(1)-X(1)	107.89(3)	114.20(2)
Cd(1)-S(1)-Cd(1)#1	86.33(3)	86.04(3)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x+2, -y+1, -z

– Estructuras de complejos polímeros de tiosemicarbazonas con haluros de cadmio

Los compuestos cristalinos poliméricos [Cd(PzAm4DM)Br]_n y [Cd(PzAm4DM)I]_n fueron obtenidos por recristalización en DMSO de los complejos pulverulentos [Cd(HPzAm4DM)Br₂] y [Cd(HPzAm4DM)I₂], y presentan cierta analogía con los dímeros discutidos anteriormente. Así, el átomo de Cd(II) está coordinado a una molécula de tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado aniónico N,N,S a través del N pirazínico, N azometino y S *tiolato*. Además, este átomo de S *tiolato* actúa de puente hacia otro átomo de cadmio, lo que conduce a la formación de polímero. La última posición de coordinación en torno al átomo metálico para completar un índice de coordinación 5 está ocupada por un átomo de halógeno. Las estructuras cristalinas de ambos compuestos se pueden ver en las Figuras 5.35 y 5.36 y los datos de distancias y ángulos de enlace más importantes tanto para las moléculas de tiosemicarbazona y en el entorno de coordinación del metal se recogen en las tablas 5.67 a 5.71.

Estos compuestos [Cd(L)X]_n son formalmente análogos al polímero de Hg(II) [Hg(Am4DH)Br]_n^(1,60) y también similares al complejo polimérico de Zn(II), [Zn(MEPA)X]_n⁽⁷¹⁾.

Comparando las distancias entre los átomos del grupo tiosemicarbazona de los polímeros cristalinos [Cd(L)X]_n con los dímeros [Cd(L)X]₂ discutidos anteriormente, observamos que las distancias de enlace N3-C7, C7-S y C7-N4 son ligeramente mayo-

res respecto a los dímeros, aunque se puede aplicar el mismo razonamiento a la hora de discutir dichas distancias de enlace, considerando que la tiosemicarbazona actúa como ligando tridentado aniónico en forma *tiolato*. La distancia de enlace C7-S está ligeramente por encima de 1.78 Å, similar a la encontrada en $[\text{Hg}(\text{Am4DH})\text{Br}]_n$ ^(1,60), debido al debilitamiento de dicho enlace respecto a la tiosemicarbazona libre provocada por la desprotonación del ligando y por el comportamiento del átomo de S como puente entre átomos metálicos.

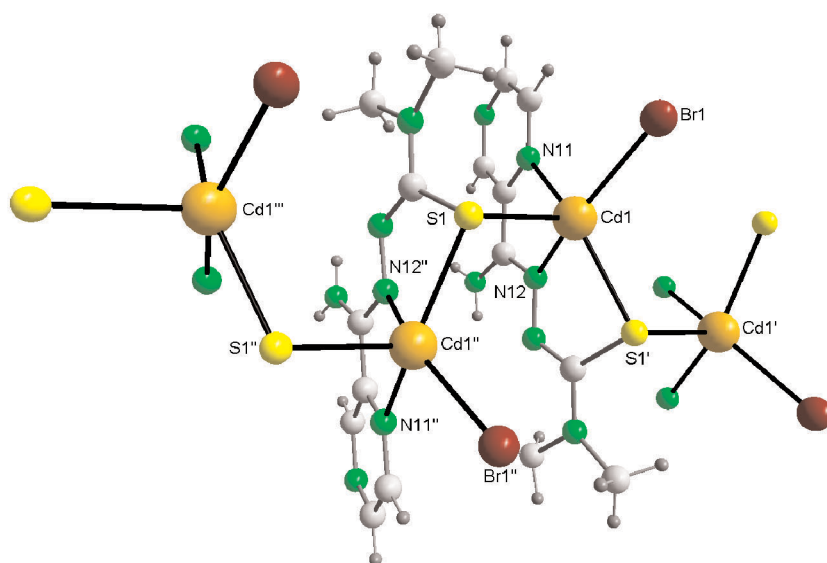


Fig. 5.35: Estructura del complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$

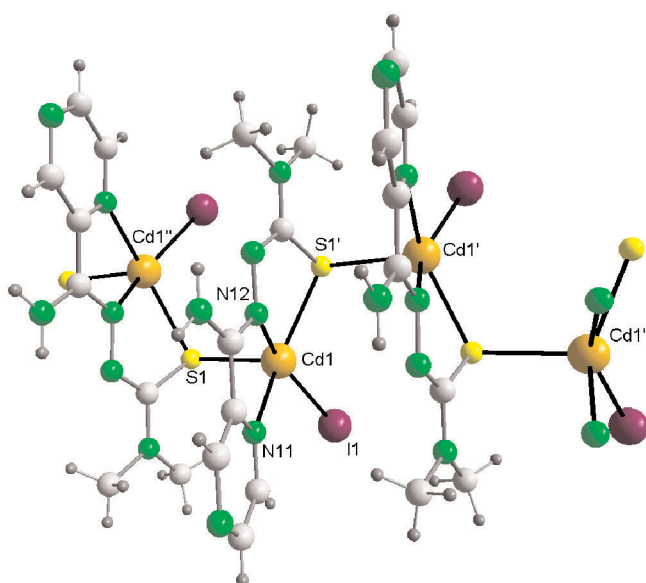


Fig. 5.36: Estructura del complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$

TABLA 5.67: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos pentacoordinados polímeros de cadmio [Cd(PzAm4DM)Br]_n y [Cd(PzAm4DM)I]_n

	[Cd(PzAm4DM)Br] _n ^(a)	[Cd(PzAm4DM)I] _n ^(b)
C(16)-N(12)	1.280(9)	1.293(4)
N(12)-N(13)	1.382(8)	1.384(4)
N(13)-C(17)(#1)	1.314(9)	1.308(4)
C(17)-S(1)	1.787(7)	1.784(3)
C(17)-N(14)	1.344(9)	1.358(4)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, -y+1/2, z-1/2; (b): #1: x, -y+1/2, z+1/2

En los ángulos de enlace de la tiosemicarbazona, existen ligeras diferencias con respecto a los dímeros estudiados anteriormente, sobre todo en los ángulos en los que está implicado el átomo de azufre, ya que es precisamente respecto a la coordinación del azufre *tiolato* donde se observa la mayor diferencia entre los dímeros y polímeros. Así, el ángulo N3-C7-S disminuye ligeramente respecto al encontrado en los dímeros, mientras que el S-C7-N4 aumenta en una proporción similar.

TABLA 5.68: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos pentacoordinados polímeros de cadmio [Cd(PzAm4DM)Br]_n y [Cd(PzAm4DM)I]_n

	[Cd(PzAm4DM)Br] _n ^(a)	[Cd(PzAm4DM)I] _n ^(b)
N(11)-C(15)-C(14)	119.2(7)	119.9(3)
C(14)-C(15)-C(16)	123.2(7)	123.4(3)
N(11)-C(15)-C(16)	117.6(6)	116.7(3)
C(15)-C(16)-N(12)	116.7(6)	117.1(3)
C(16)-N(12)-N(13)	115.2(6)	115.1(3)
N(12)-N(13)-C(17)(#1)	115.3(6)	115.0(3)
N(13)(#2)-C(17)-S(1)	125.3(5)	125.7(2)
N(13)(#2)-C(17)-N(14)	117.8(6)	117.3(3)
S(1)-C(17)-N(14)	116.8(5)	117.0(3)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, -y+1/2, z-1/2; #2: x, -y+1/2, z+1/2; (b): #1: x, -y+1/2, z+1/2; #2: x, -y+1/2, z-1/2

Por lo que respecta a las distancias de enlace en torno al átomo metálico, cabe destacar que los enlaces Cd-N1 pirazínico (2.281(5) Å en [Cd(PzAm4DM)Br]_n y 2.274(3) Å en [Cd(PzAm4DM)I]_n) y Cd-N2 azometino (en torno a 2.42 Å) son ligeramente más cortos que los encontrados en los dímeros estudiados anteriormente, mientras que la

distancia Cd-X con bromo e yodo aumentan ligeramente respecto a lo observado en las estructuras de los dímeros (Tabla 5.69). En todo caso, como las distancias de enlace son muy similares en los compuestos poliméricos cristalinos $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$ con respecto a lo encontrado en $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2$, la interpretación de los valores encontrados para dichas distancias de enlaces resulta coincidente.

TABLA 5.69: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en los complejos pentacoordinados polímeros de cadmio $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$

	$[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n^{(a)}$	$[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n^{(b)}$
Cd(1)-N(12)	2.281(5)	2.274(3)
Cd(1)-N(11)	2.416(6)	2.424(3)
Cd(1)-S(1)#1	2.5973(19)	2.6087(9)
Cd(1)-S(1)	2.629(2)	2.6333(10)
Cd(1)-X(1)	2.5653(10)	2.7478(4)
Cd(1)-Cd(1)#1	4.2968(10)	4.3438(5)
Cd(1)-Cd(1)#2	4.2968(10)	4.3438(5)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, -y+1/2, z-1/2; #2: x, -y+1/2, z+1/2; (b): #1: x, -y+1/2, z+1/2; #2: x, -y+1/2, z-1/2

Donde existe mayor variación en el comportamiento de los compuestos cristalinos poliméricos en relación a los diméricos es en las distancias Cd-S, como consecuencia de la distinta coordinación de los átomos metálicos. Así, la distancia Cd-S del centro metálico con el átomo de azufre de la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado aniónico respecto al átomo de Cd(II) considerado, Cd(1)-S(1)#, con valores de 2.5973(19) Å y 2.6087(9) Å, es menor que la distancia Cd(1)-S(1) del átomo metálico respecto al átomo de azufre de la tiosemicarbazona vecina que sólo se coordina al átomo de Cd(II) a través del azufre *tiolato*, en torno a 2.63 Å, lo que indica un enlace más fuerte con el azufre de la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado, al igual que sucedía en los dímeros. Sin embargo, en el caso de los compuestos poliméricos, la diferencia entre estas distancias de enlace Cd-S es algo mayor que la encontrada para los dímeros, probablemente debido a que en los polímeros no se forma el anillo de 4 miembros con dos átomos de Cd(II) y dos de azufre *tiolato*. Además, todas las distancias Cd-S de los compuestos poliméricos son también ligeramente menores que las encontradas para los dímeros cristalinos (Tabla 5.70).

Respecto a la geometría del entorno de coordinación del metal, de nuevo puede definirse como una estructura piramidal de base cuadrada, donde el azufre de la tiosemicarbazona que actúa como ligando monodentado, S(1), ocupa la posición apical de la pirámide, situándose en la base los tres átomos dadores de la tiosemicarbazona que actúa

como ligando tridentado aniónico y el halógeno presente en cada complejo. Así, los ángulos que definen los valores del parámetro τ son N(12)-Cd(1)-X(1), ángulo próximo a 153° en ambos complejos, y N(11)-Cd(1)-S(1)#1, en torno a 138°, lo que nos conduce a valores para τ de 0.23 y 0.25 respectivamente (Tabla 5.71) para ambos compuestos, lo que indica una mayor distorsión de la geometría piramidal de base cuadrada hacia una bipirámide trigonal que la observada en los dímeros estudiados anteriormente, ya que el ángulo N1-Cd-S con la tiosemicarbazona tridentada se cierra en torno a 5° y el ángulo N2-Cd-X se abre algo más de 9° respecto a lo que sucedía en los complejos cristalinos del tipo $[\text{Cd}(\text{L})\text{X}]_2$. El resto de ángulos en torno al metal son muy similares en los compuestos cristalinos dímeros y poliméricos.

TABLA 5.70: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en los complejos pentacoordinados polímeros de cadmio $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$

	$[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n^{(a)}$	$[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n^{(b)}$
N(12)-Cd(1)-N(11)	69.6(2)	69.45(10)
N(12)-Cd(1)-S(1)#1	73.95(15)	73.71(7)
N(11)-Cd(1)-S(1)#1	138.75(15)	137.85(7)
N(12)-Cd(1)-X(1)	152.84(15)	152.89(8)
N(11)-Cd(1)-X(1)	95.21(15)	96.11(7)
S(1)#1-Cd(1)-X(1)	109.37(5)	108.09(2)
N(12)-Cd(1)-S(1)	102.63(15)	102.15(8)
N(11)-Cd(1)-S(1)	98.82(15)	98.78(7)
S(1)-Cd(1)-S(1)#1	107.46(5)	108.46(2)
S(1)-Cd(1)-X(1)	101.86(5)	102.71(2)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, -y+1/2, z-1/2; (b): #1: x, -y+1/2, z+1/2

TABLA 5.71: Grado de distorsión del poliedro de coordinación ideal t para los complejos pentacoordinados polímeros de cadmio $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$

	β (N12-Cd1-X1)	α (N11-Cd1-S1#1)	Δ	t
$[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n^{(a)}$	152.84(15)	138.75(15)	14.09	0.23
$[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n^{(b)}$	152.89(8)	137.85(7)	15.04	0.25

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, -y+1/2, z-1/2; (b): #1: x, -y+1/2, z+1/2

En los complejos cristalinos $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$ los grupos tiosemicarbazona y el anillo pirazínico, considerados ambos como incluidos en sendos planos, forman entre sí ángulos de 17.06(0.24) y 18.53(0.11)°, respectivamente, por lo

que cabe concluir que las moléculas de ligando se desvían bastante de la planaridad. Otro dato interesante es que los átomos que forman la base de la pirámide de base cuadrada en torno al metal; es decir, los tres átomos coordinantes del ligando que actúa como tridentado aniónico y el átomo de halógeno, se pueden considerar que forman parte de un plano, con valores de Rms de 0.0217 y 0.0273 Å respectivamente. Además, el plano de mínimos cuadrados que contiene a estos cuatro átomos forma un ángulo en torno a 7.25° con el plano que contiene a los átomos del grupo tiosemicarbazona en ambos complejos.

5.3.2.2. Complejos con índice de coordinación 6

– Estructura de $[Cd(PzAm4Hexim)_2] \cdot DMSO \cdot H_2O$

El complejo cristalino $[Cd(PzAm4Hexim)_2] \cdot DMSO \cdot H_2O$ se obtuvo mediante recristalización en DMSO del sólido pulverulento correspondiente al compuesto $[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)]_2 \cdot H_2O$, pasando el átomo metálico a estar coordinado por dos moléculas de tiosemicarbazona que actúan como ligando tridentado aniónico. La estructura cristalina del complejo $[Cd(PzAm4Hexim)_2] \cdot DMSO \cdot H_2O$ se representa en la Fig. 5.37 y los datos cristalinos se recogen en las tablas 5.72 a 5.75, siendo su estructura análoga a la de los complejos $[Cd(PzAm4M)_2] \cdot 0.5CH_3CN^{(7)}$ $[Cd(Am4E)_2]^{(61)}$, $[Cd(Ampip)_2]^{(62)}$ y $[Cd(Amhexim)_2]^{(12)}$.

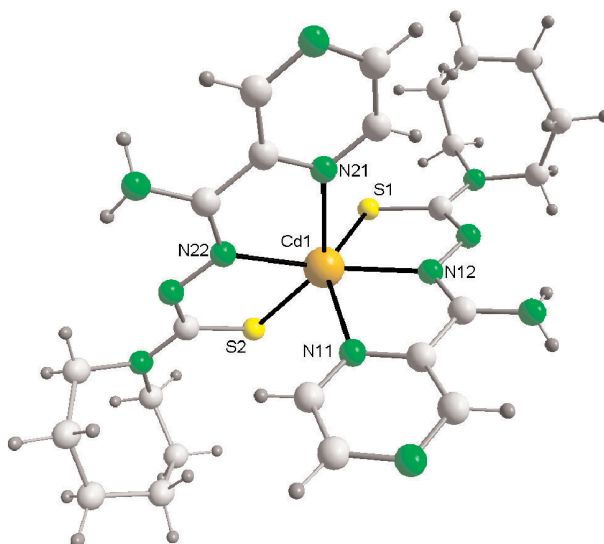


Fig. 5.37: Estructura del complejo $[Cd(PzAm4Hexim)_2] \cdot DMSO \cdot H_2O$, omitiendo las moléculas de disolvente

Respecto a las distancias de enlace entre los átomos de la tiosemicarbazona, cabe destacar que los enlaces C6-N2 y N2-N3 son bastante similares a los encontrados en la tiosemicarbazona libre, mientras que el enlace N3-C7 se acorta ligeramente y el C7-N4 es algo mayor respecto a la tiosemicarbazona libre. Sin embargo, donde existe una mayor

diferencia respecto al HPzAm4Hexim cristalino es en la distancia C7-S, que se alarga significativamente hasta situarse entre 1.75 y 1.76 Å para ambas moléculas de ligando, lo que indica un aumento del carácter de enlace sencillo C-S al producirse la desprotonación y coordinación del ligando al átomo de Cd(II). El hecho de que el enlace C7-S se debilite con relación a la tiosemicarbazona libre de partida también justifica el acortamiento del enlace N3-C7, que se sitúa en torno a 1.32 Å, adquiriendo mayor carácter de doble enlace, mientras que, para C7-N4, el carácter de enlace doble es menor respecto al ligando de partida, tal como se observó en complejos análogos⁽¹⁾. Los valores para las distancias de enlace para el complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})_2] \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ son muy similares a los encontrados para el $[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})_2]$, discutido anteriormente.

TABLA 5.72: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la tiosemicarbazona en el complejo octaédrico de cadmio $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})_2] \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

$[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})_2] \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$	
C(16)-N(12)	1.298(5)
N(12)-N(13)	1.381(5)
N(13)-C(17)	1.323(6)
C(17)-S(1)	1.751(5)
C(17)-N(14)	1.367(5)
C(26)-N(22)	1.293(6)
N(22)-N(23)	1.385(5)
N(23)-C(27)	1.322(5)
C(27)-S(2)	1.760(4)
C(27)-N(24)	1.357(5)

Comparando los ángulos de enlace más importantes entre los átomos de tiosemicarbazona del complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})_2] \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ respecto al $[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})_2]$, se aprecia que los valores para dichos ángulos son muy similares en ambos complejos, aunque podemos observar una mayor apertura del ángulo N3-C7-S, próximo a 127°, y un ángulo más agudo entre S-C7-N4, en torno a 117° (Tabla 5.73).

Respecto a las distancias de enlace en torno al átomo metálico del complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})_2] \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, cabe destacar que los enlaces Cd-N1 pirazínico (2.468(4) y 2.490(4) Å) y Cd-N2 azometino (2.297(4) y 2.333(4) Å), tienen unos valores de distancias de enlace similares a los del complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4M})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}$ ⁽⁷⁾, resultando más próximas entre sí que las distancias Zn-N que se observaban en el compuesto cristalino $[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})_2]$. Las distancias de enlace Cd-S, Cd-N1 y Cd-N2 son similares a sus complejos análogos derivados de 2-piridiniformamida tiosemicarbazona⁽¹⁾, aunque, sin embargo, son relativamente distintos entre las dos moléculas de

PzAm4Hexim que coordinan al metal. Así, en una de las tiosemicarbazonas, las distancia Cd-N1 y, sobre todo, la Cd-S, son significativamente mayores que en el otro ligando, mientras que el comportamiento respecto al enlace Cd-N2 es el inverso.

TABLA 5.73: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la tiosemicarbazona en el complejo octaédrico de cadmio
[Cd(PzAm4Hexim)₂].DMSO·H₂O

[Cd(PzAm4Hexim) ₂].DMSO·H ₂ O	
N(11)-C(15)-C(14)	120.4(4)
C(14)-C(15)-C(16)	122.3(4)
N(11)-C(15)-C(16)	117.3(4)
C(15)-C(16)-N(12)	118.0(4)
C(16)-N(12)-N(13)	114.1(3)
N(12)-N(13)-C(17)	115.4(3)
N(13)-C(17)-S(1)	127.6(3)
N(13)-C(17)-N(14)	114.9(4)
S(1)-C(17)-N(14)	117.5(4)
N(21)-C(25)-C(24)	119.8(4)
C(24)-C(25)-C(26)	123.5(4)
N(21)-C(25)-C(26)	116.6(4)
C(25)-C(26)-N(22)	117.4(4)
C(26)-N(22)-N(23)	114.4(3)
N(22)-N(23)-C(27)	115.1(3)
N(23)-C(27)-S(2)	126.8(3)
N(23)-C(27)-N(24)	116.2(4)
S(2)-C(27)-N(24)	117.0(3)

TABLA 5.74: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo octaédrico de cadmio
[Cd(PzAm4Hexim)₂].DMSO·H₂O

[Cd(PzAm4Hexim) ₂].DMSO·H ₂ O	
Cd(1)-S(1)	2.6010(19)
Cd(1)-N(11)	2.490(4)
Cd(1)-N(12)	2.297(4)
Cd(1)-S(2)	2.5660(19)
Cd(1)-N(21)	2.468(4)
Cd(1)-N(22)	2.333(4)

El entorno de coordinación en torno al átomo de Cd(II) puede describirse como octaédrico distorsionado, con las dos tiosemicarbazonas actuando como ligandos tridentados aniónicos en una disposición *meridional*^(7,12,61,62). Una idea de la distorsión respecto a la geometría octaédrica nos la pueden dar las medidas de los ángulos *trans*. Así, el ángulo N(22)-Cd(1)-N(12) toma un valor de 142.62(12)°, claramente menor que en sus complejos análogos [Cd(L)₂] derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazona⁽¹⁾, mientras que los ángulos N(21)-Cd(1)-S(2) y N(11)-Cd(1)-S(1) son de 139.55(9)° y 142.06(9)° respectivamente; todos ellos bastante alejados de los 180° esperados para los ángulos *trans* de un octaedro regular. Dicha distorsión puede ser debida tanto a las limitaciones conformacionales de las tiosemicarbazonas y de los cuatro anillos quelato de cinco miembros que se forman con la coordinación al metal de las dos moléculas de tiosemicarbazona como al impedimento estérico existente en la molécula.

TABLA 5.75: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo octaédrico de cadmio [Cd(PzAm4Hexim)₂] \cdot DMSO \cdot H₂O

[Cd(PzAm4Hexim) ₂] \cdot DMSO \cdot H ₂ O	
N(22)-Cd(1)-N(12)	142.62(12)
N(22)-Cd(1)-N(21)	67.82(12)
N(12)-Cd(1)-N(21)	85.73(13)
N(22)-Cd(1)-N(11)	87.05(13)
N(12)-Cd(1)-N(11)	68.33(12)
N(21)-Cd(1)-N(11)	94.12(13)
N(22)-Cd(1)-S(2)	74.42(9)
N(12)-Cd(1)-S(2)	134.54(9)
N(21)-Cd(1)-S(2)	139.55(9)
N(11)-Cd(1)-S(2)	97.99(9)
N(22)-Cd(1)-S(1)	129.53(9)
N(12)-Cd(1)-S(1)	74.86(9)
N(21)-Cd(1)-S(1)	91.97(10)
N(11)-Cd(1)-S(1)	142.06(9)
S(2)-Cd(1)-S(1)	101.31(5)

Respecto a la disposición de las moléculas de ligando en el complejo, cabe resaltar que, en ambos ligandos, el grupo pirazínico y el grupo tiosemicarbazona pueden considerarse coplanares, con ángulos diédricos menores de 6° entre los planos de mínimos cuadrados de ambos grupos. Sin embargo, los planos C6-N2-N3-C7-S-N4 de los grupos tiosemicarbazona de ambos ligandos forman entre sí un ángulo de 78.61(0.10)°, por lo que se desvían bastante de la ortogonalidad.

- Estructuras de $[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})\text{Cl}(\text{DMSO})]_2$, $[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})\text{Br}(\text{DMSO})]_2$, $[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})\text{I}(\text{DMSO})]_2$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}(\text{DMSO})]_2$

Estos compuestos cristalinos dímeros de fórmula general $[\text{Cd}(\text{L})\text{X}(\text{DMSO})]_2$ fueron obtenidos mediante recrystalización en DMSO de complejos sólidos pulverulentos del tipo $[\text{Cd}(\text{HL})\text{X}_2]$, y son similares a los dímeros $[\text{Cd}(\text{L})\text{X}]_2$ estudiados anteriormente, con la inclusión de una molécula de DMSO que coordina a través del oxígeno. Por lo tanto, el producto obtenido mediante recrystalización pierde un átomo de halógeno y sufre la desprotonación del ligando, además de incorporar a su estructura una molécula de DMSO, que actúa como ligando monodentado a través del oxígeno, al contrario de lo que sucede, por ejemplo, en el complejo de Pt(II) derivado de 2-piridininformamida 4N-dimetiltiosemicarbazona, $[\text{Pt}(\text{Am4DM})(\text{DMSO})]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(1)}$, donde el DMSO coordina a través del azufre, lo que puede deberse a la mayor dureza del Cd(II) respecto al Pt(II). Además, los átomos de azufre de la tiosemicarbazona actúan como puente entre dos centros metálicos que ocupan posiciones equivalentes en el dímero, que presenta un centro de inversión.

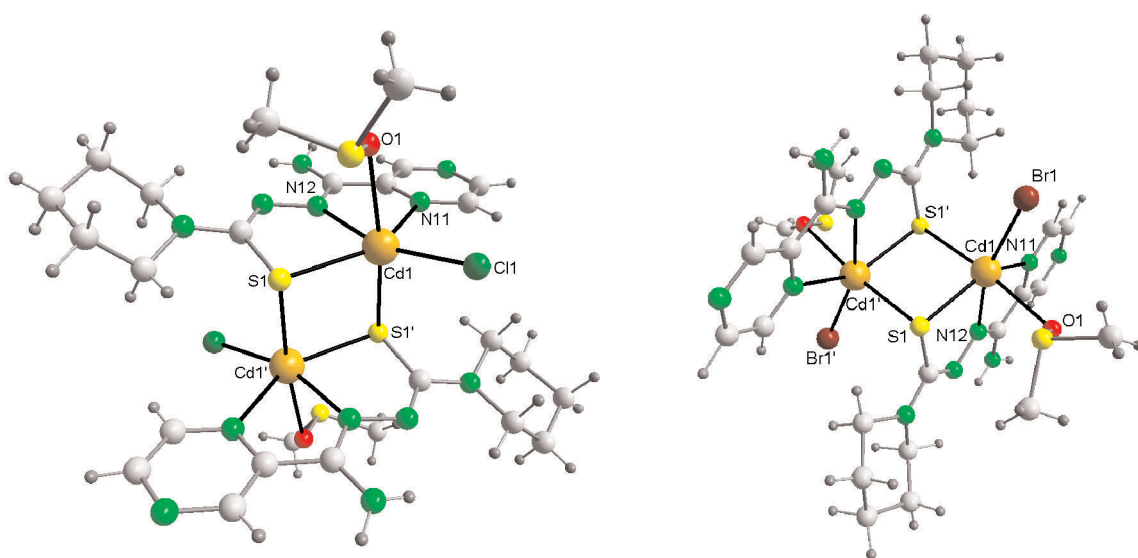


Fig. 5.38: Estructura cristalina de los complejos $[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})\text{Cl}(\text{DMSO})]_2$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})\text{Br}(\text{DMSO})]_2$

Las estructuras cristalinas de estos dímeros se pueden observar en las Fig. 5.38 a 5.40 y los datos de las distancias y ángulos de enlace más significativos de las mismas se recogen en las Tablas 5.76 a 5.79.

Las distancias de enlace entre los átomos del grupo tiosemicarbazona, que se recogen en la Tabla 5.76, muestran diferencias importantes para el grupo tioamida respecto al ligando libre. Así, el enlace N3-C7 se acorta ligeramente respecto al ligando de partida, situándose entre 1.313(3) Å en $[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})\text{Cl}(\text{DMSO})]_2$ y 1.321(4) Å en el com-

plejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{DMSO})\text{I}]_2$, como consecuencia del aumento de carácter de doble enlace, aunque estas distancias son ligeramente mayores que sus análogos dímeros $[\text{Cd}(\text{L})\text{X}]_2$ estudiados anteriormente. El enlace C7-S se debilita, lo que resulta acorde con un enlace C-S simple desde el punto de vista formal, con distancias de enlace C7-S próximas a 1.77 Å. El resto de distancias de enlace entre los átomos del grupo tiosemicarbazona son bastante similares a las encontradas en los ligandos libres, y también muy parecidas a las encontradas en el complejo cristalino $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})_2]\cdot\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$.

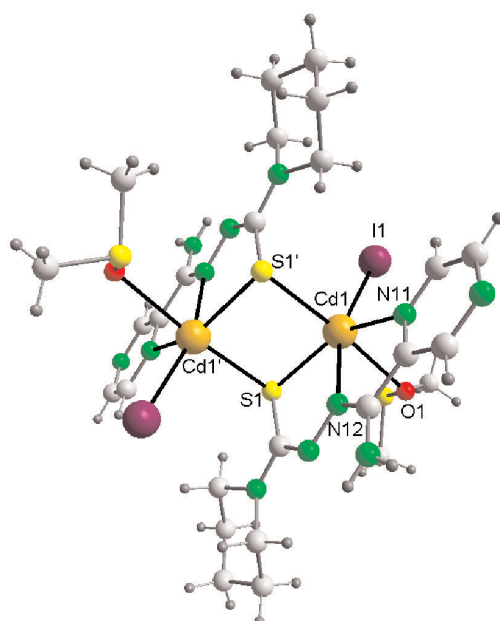


Fig. 5.39: Estructura cristalina del complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})\text{I}(\text{DMSO})]_2$

Respecto a los ángulos de enlace más significativos entre los átomos de ligando en los complejos cristalinos del tipo $[\text{Cd}(\text{L})\text{X}(\text{DMSO})]_2$, son muy similares a los encontrados para el complejo octaédrico $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})_2]\cdot\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, al igual que sucedía con las distancias de enlace.

En el entorno del metal de estos complejos, cabe destacar el acortamiento de la distancia de enlace Cd-N1 pirazínico (entre 2.40 y 2.42 Å) respecto al compuesto cristalino $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})_2]\cdot\text{DMSO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ estudiado anteriormente y también respecto al complejo octaédrico $[\text{Cd}(\text{PzAm4M})_2]\cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN}^{(7)}$, donde el ligando también actúa como tridentado aniónico, lo que hace que las distancias de enlace Cd-N1 y Cd-N2 azometino estén más próximas entre sí, con una diferencia entre ambas ligeramente mayor que 0.1 Å. Con respecto a las distancias de enlace Cd-Br y Cd-I, éstas son bastante similares a las encontradas en los complejos cristalinos $[\text{Cd}(\text{HL})\text{X}_2]$ estudiados anteriormente para los enlaces Cd-X en posición ecuatorial, y menores respecto a la distancia Cd-X apical para dichos compuestos cristalinos $[\text{Cd}(\text{HL})\text{X}_2]^{(1)}$. Por otra parte, y como es de

esperar debido al tamaño del átomo de halógeno, la distancias de enlace siguen el orden $\text{Cd-Cl} < \text{Cd-Br} < \text{Cd-I}$. Si consideramos los valores de la distancia de enlace Cd-O(1) de la molécula de DMSO que coordina al metal a través del átomo de oxígeno, vemos que dicha distancia de enlace depende del átomo de halógeno presente en la molécula. Así, en los complejos $[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})\text{Cl}(\text{DMSO})]_2$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})\text{Br}(\text{DMSO})]_2$, la distancia Cd-O se sitúa en torno a 2.58 Å, mientras que en los complejos donde el halógeno presente es el yodo, esta distancia de enlace es ligeramente mayor, próxima a 2.62 Å. Cabe destacar también que la distancia de enlace Cd(1)-S(1) respecto al átomo de azufre de la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado es menor de 2.59 Å, claramente menor que la distancia de enlace Cd(1)-S(1)\#1 del átomo metálico con el átomo de azufre de la tiosemicarbazona que sólo se coordina al metal a través del azufre tiolato, con un valor de dicha distancia de enlace superior a 2.76 Å.

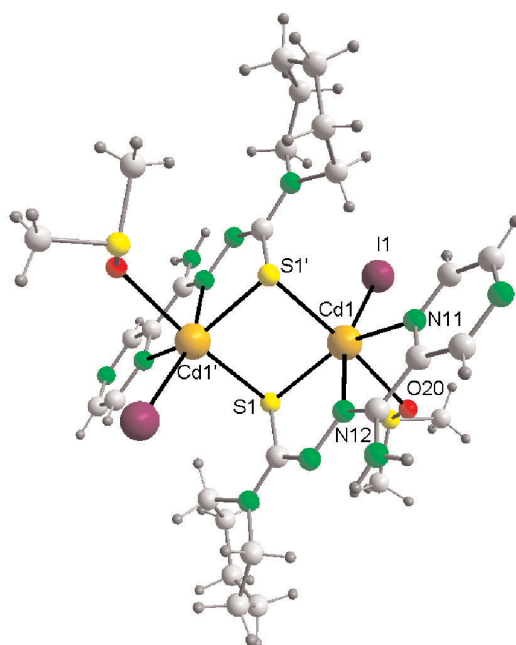


Fig. 5.40: Estructura cristalina del complejo $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{DMSO})\text{I}]_2$

Las distancias entre los centros metálicos de Cd, comprendidas entre 3.7491(10) Å para $[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})\text{I}(\text{DMSO})]_2$ y 2.8318(11) Å en $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}(\text{DMSO})]_2$, son ligeramente mayores que las encontradas en los dímeros del tipo $[\text{Cd}(\text{L})\text{X}]_2$, aunque claramente superiores a las que se dan en los polímeros cristalinos $[\text{Cd}(\text{L})\text{X}]_n$.

Por lo que respecta a las distancias entre los átomos de azufre, éstas se sitúan en torno a 3.8 Å, mayores que la suma de los radios de van der Waals de los dos átomos de azufre, al contrario de lo que sucedía en los dímeros cristalinos $[\text{Cd}(\text{L})\text{X}]_2$ con el átomo metálico pentacoordinado, donde podía existir una ligera interacción entre ambos átomos de azufre.

TABLA 5.76: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la tiosemicarbazona en complejos octaédricos con haluros de Cadmio

	C(6)-N(2)	N(2)-N(3)	N(3)-C(7)	C(7)-S(1)	C(7)-N(4)
[Cd(PzAm4Pip)Cl(DMSO)] ₂	1.296(2)	1.383(2)	1.313(3)	1.769(2)	1.357(3)
[Cd(PzAm4Pip)Br(DMSO)] ₂	1.294(4)	1.380(3)	1.316(4)	1.768(3)	1.351(4)
[Cd(PzAm4Pip)I(DMSO)] ₂	1.291(5)	1.366(5)	1.316(5)	1.766(5)	1.358(5)
[Cd(PzAm4Hexim)I(DMSO)] ₂	1.298(4)	1.381(4)	1.321(4)	1.768(4)	1.356(4)

TABLA 5.77: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la tiosemicarbazona en complejos octaédricos con haluros de Cadmio

	N(1)-C(5)-C(4)	C(5)-C(4)-C(6)	N(1)-C(5)-N(2)	C(5)-C(6)-N(2)	C(6)-N(2)-N(3)	N(2)-N(3)-C(7)	N(3)-C(7)-S(1)	N(3)-C(7)-N(4)	S-C(7)-N(4)
[Cd(PzAm4Pip)Cl(DMSO)] ₂	119.61(19)	122.98(19)	117.41(17)	116.75(17)	114.64(16)	115.37(16)	126.53(15)	116.94(17)	116.51(15)
[Cd(PzAm4Pip)Br(DMSO)] ₂	119.5(3)	123.2(3)	117.4(3)	117.2(3)	114.7(2)	115.5(2)	126.3(2)	117.0(3)	116.7(2)
[Cd(PzAm4Pip)I(DMSO)] ₂	119.6(4)	123.4(4)	117.0(4)	117.4(4)	114.7(3)	115.7(3)	126.4(3)	117.1(4)	116.5(3)
[Cd(PzAm4Hexim)I(DMSO)] ₂	119.9(3)	122.6(3)	117.4(3)	117.1(3)	114.5(3)	115.1(3)	126.7(3)	116.6(3)	116.7(3)

TABLA 5.78: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en complejos octaédricos con haluros de Cadmio

	Cd(1)-N(12)	Cd(1)-N(11)	Cd(1)-X(1)	Cd(1)-O	Cd(1)-S(1)	Cd(1)-S(1)#1	Cd(1)-Cd(1)#1	S(1)-S(1)#1
[Cd(PzAm4Pip)Cl(DMSO)] ₂ ^(a)	2.2974(16)	2.4044(17)	2.4459(7)	2.5755(16)	2.5868(8)	2.7669(7)	3.8067(6)	3.7689(12)
[Cd(PzAm4Pip)Br(DMSO)] ₂ ^(b)	2.296(2)	2.405(3)	2.5732(5)	2.576(2)	2.5845(9)	2.7607(10)	3.7855(6)	3.7778(18)
[Cd(PzAm4Pip)I(DMSO)] ₂ ^(c)	2.303(3)	2.412(4)	2.7432(7)	2.629(4)	2.5833(13)	2.7724(15)	3.7491(10)	3.829(3)
[Cd(PzAm4Hexim)I(DMSO)] ₂ ^(d)	2.301(3)	2.420(3)	2.7460(7)	2.619(3)	2.5708(11)	2.8318(11)	3.8453(9)	3.804(2)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x+2, -y+1, -z; (b): #1: -x, -y, -z+2; (c): #1: -x+1, -y+2, -z; (d): #1: -x+1, -y, -z+1

TABLA 5.79: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en complejos octaédricos con haluros de Cadmio

	[Cd(PzAm4Pip)Cl(DMSO)] ₂ ^(a)	[Cd(PzAm4Pip)Br(DMSO)] ₂ ^(b)	[Cd(PzAm4Pip)I(DMSO)] ₂ ^(c)	[Cd(PzAm4Hexim)I(DMSO)] ₂ ^(d)
N(12)-Cd(1)-N(11)	69.53(6)	69.52(9)	69.30(12)	69.34(10)
N(12)-Cd(1)-X(1)	161.50(5)	161.51(6)	161.17(9)	161.45(7)
N(11)-Cd(1)-X(1)	95.46(5)	96.13(6)	97.93(9)	97.03(7)
N(12)-Cd(1)-O(1)	80.60(6)	81.27(8)	80.29(12)	79.99(9)
N(11)-Cd(1)-O(1)	91.94(6)	92.25(8)	90.97(12)	89.78(9)
X(1)-Cd(1)-O(1)	89.47(4)	87.94(5)	86.35(8)	87.67(6)
N(12)-Cd(1)-S(1)	74.50(5)	74.56(6)	74.42(9)	74.86(7)
N(11)-Cd(1)-S(1)	143.70(4)	143.79(6)	143.52(9)	143.87(7)
X(1)-Cd(1)-S(1)	120.78(3)	119.97(2)	118.19(3)	118.96(3)
O(1)-Cd(1)-S(1)	86.83(4)	86.68(6)	86.60(9)	88.72(7)
N(12)-Cd(1)-S(1)#1	90.72(5)	91.71(7)	93.27(10)	90.61(8)
N(11)-Cd(1)-S(1)#1	86.37(5)	86.79(7)	87.17(10)	86.33(8)
X(1)-Cd(1)-S(1)#1	99.29(2)	99.26(2)	100.03(3)	101.31(2)
O(1)-Cd(1)-S(1)#1	171.20(4)	172.80(5)	173.54(8)	170.59(6)
S(1)-Cd(1)-S(1)#1	89.426(18)	89.88(3)	91.22(4)	89.38(3)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x+2, -y+1, -z; (b): #1: -x, -y, -z+2; (c): #1: -x+1, -y+2, -z; (d): #1: -x+1, -y, -z+1

El átomo de Cd(II) está hexacoordinado en una disposición que podría considerarse como octaédrica distorsionada. El ángulo *trans* más próximo a lo esperado para un octaedro ideal es el O(1)-Cd(1)-S(1)#1, con valores comprendidos entre 170 y 174°, mientras que los otros ángulos *trans*, N(12)-Cd(1)-X(1) y N(11)-Cd(1)-S(1) están próximos a 161° y 144° respectivamente. Así pues, el ángulo *trans* que más se desvía respecto a la geometría octaédrica es el N(11)-Cd(1)-S(1), como consecuencia de las limitaciones conformacionales de la tiosemicarbazona. Por otra parte, cabe considerar que los átomos que forman parte del ángulo *trans* más próximo a 180°, O(1) y S(1)#1, son los que tienen unas distancias de enlace mayores con el átomo de Cd(II) para los complejos donde el halógeno presente no es el yodo, por lo que, en esos casos, podría describirse la estructura como octaédrica alargada a través del eje axial que forman O(1)-Cd(1)-S(1)#1. Por lo que se refiere a los ángulos *cis*, podemos considerarlos próximos a los esperados para un octaedro ideal, excepto los ángulos N(12)-Cd(1)-N(11) y N(12)-Cd(1)-S(1) que son menores de 75° y el ángulo X(1)-Cd(1)-S(1), con un valor próximo a 120°.

Finalmente, podemos señalar que los ángulos diédricos que forman entre sí los planos de mínimos cuadrados del grupo pirazínico y tiosemicarbazona para los ligandos tridentados aniónicos de estos complejos se sitúan entre 9.21(0.15)° para [Cd(PzAm4Hexim)(O-DMSO)I]₂ y 14.19(0.09)° para [Cd(PzAm4Pip)Cl(DMSO)]₂, lo que indica una desviación de la planaridad importante en los ligandos presentes en estos complejos cristalinos.

5.3.3. Mercurio

El ion Hg²⁺ posee una fuerte tendencia a formar complejos, siendo sus números de coordinación característicos dos (lineal) y cuatro (tetraédrico). La coordinación octaédrica es poco frecuente, mientras que también se conocen algunos complejos que pueden ser pentacoordinados. En general, los enlaces mercurio-ligando poseen un alto grado de carácter covalente, particularmente en los complejos bicoordinados. El Hg²⁺ es un catión blando y muestra una gran preferencia por ligandos nitrogenados y sulfurados⁽⁵⁹⁾.

Tanto en este trabajo como en otros similares llegados a cabo en nuestro grupo de Investigación con tiosemicarbazonas funcionalizadas, hemos comprobado que, en los complejos de mercurio(II), las tiosemicarbazonas tienden a sufrir reacciones de ciclación, lo que conduce a formación de complejos con 1,2,4-triazol-3-tionas o 1,3,4-tiadiazolinas, que estudiaremos posteriormente. Así pues, en esta parte sólo estudiaremos los complejos cristalinos de mercurio donde la tiosemicarbazona actúa como tal, que tienen como características principales que el ligando siempre coordina al metal en forma aniónica y que los complejos cristalinos resultantes son dímeros o polímeros con puentes azufre. Aunque por reacción de los haluros mercurio(II) con los ligandos de partida se obtuvieron complejos pulverulentos de fórmula general [Hg(HL)X₂], no se han podido obtener complejos cristalinos que se correspondan con dicha formulación.

5.3.3.1. Complejos con índice de coordinación 4

– Estructura de $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$

El complejo cristalino polimérico $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$ se obtuvo por recristalización en etanol del sólido pulverulento $[\text{Hg}(\text{HPzAm4Hexim})\text{I}_2]$. Así pues, en el compuesto cristalino se produce la desprotonación del ligando y la pérdida de un átomo de halógeno respecto al sólido pulverulento de partida, aparte de cambiar el modo de coordinación de la molécula de tiosemicarbazona y el entorno de coordinación del metal, que pasa de estar pentacoordinado a tener un índice de coordinación cuatro. La estructura cristalina del complejo $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$ se representa en la Fig. 5.41 y sus distancias y ángulos más importantes se encuentran recogidos en las tablas 5.80 a 5.83.

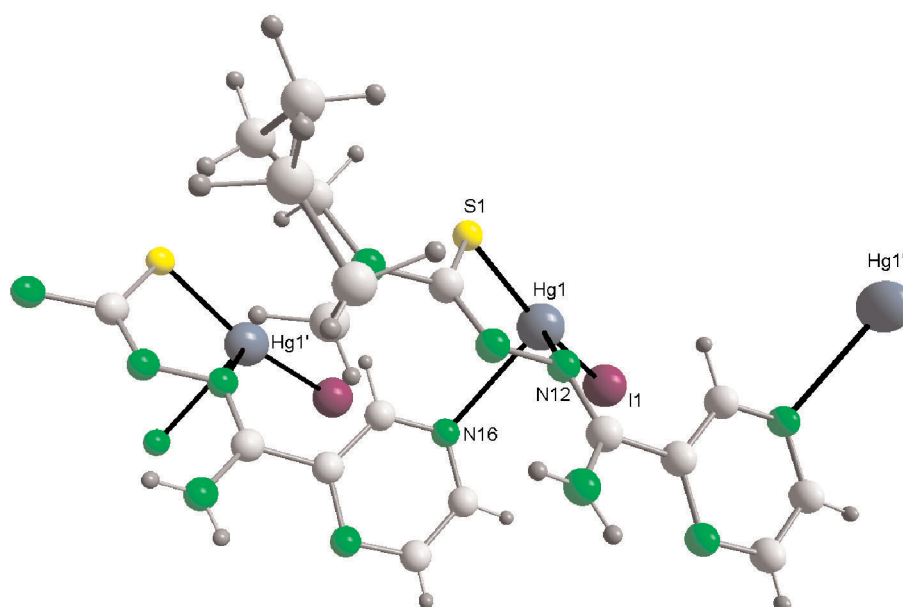


Fig. 5.41: Estructura del complejo $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$

En la figura 5.41 se puede apreciar que, en este complejo cristalino, el átomo de mercurio está tetracoordinado en una disposición aproximada de pirámide trigonal en torno al centro metálico. El hecho de considerar una disposición más próxima a la pirámide trigonal que a una geometría tetraédrica se basa en que los ángulos subtendidos entre dos planos que abarquen al átomo metálico y a dos átomos coordinantes adyacentes no coincidentes se sitúan entre 73.65 y 78.91°, muy lejanos a los 90° que implicaría la *tetraedricidad*⁽¹⁸⁾. Cada molécula de tiosemicarbazona del polímero actúa como ligando bidentado aniónico respecto a un átomo de Hg(II) a través del átomo de azufre y del N2 azometino, y, al mismo tiempo, coordina a otro átomo metálico distinto actuando como ligando monodentado a través del átomo N6 pirazínico, un tipo de coordinación que no habíamos observado en el resto de complejos vistos hasta este momento. Este átomo N6 pirazínico ocupa la posición apical de la pirámide trigonal distorsionada en torno al

átomo metálico y este enlace Hg-N6 es el que provoca la formación del polímero. La cuarta posición de coordinación en torno al metal la ocupa un átomo de yodo, que también forma parte de la base de la pirámide.

TABLA 5.80: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la tiosemicarbazona en el complejo tetracoordinado de mercurio [Hg(PzAm4Hexim)I]_n

	[Hg(PzAm4Hexim)I] _n
C(16)-N(12)	1.307(10)
N(12)-N(13)	1.389(9)
N(13)-C(17)	1.306(11)
C(17)-S(1)	1.778(9)
C(17)-N(14)	1.362(10)

Las distancias de enlace entre los átomos del grupo tiosemicarbazona se recogen en la tabla 5.80, y cabe destacar, por comparación con el ligando libre HPzAm4Hexim, que se produce un acortamiento de la distancia N3-C7, que pasa a tener una distancia de enlace prácticamente idéntica a la C6-N2, y un aumento considerable de la distancia de enlace C7-S, con un valor de 1.778(9) Å, lo que indica que, al desprotonarse el ligando, éste se comporta en forma *tiolato*, debilitándose el enlace C7-S hasta convertirse formalmente en un enlace sencillo y fortaleciéndose el N3-C7, que formalmente pasa a convertirse en un doble enlace.

TABLA 5.81: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la tiosemicarbazona en el complejo tetracoordinado de mercurio [Hg(PzAm4Hexim)I]_n

	[Hg(PzAm4Hexim)I] _n ^(a)
N(11)-C(15)-C(14)	120.6(8)
C(14)-C(15)-C(16)#1	121.7(8)
N(11)-C(15)-C(16)#1	117.7(7)
C(15)#2-C(16)-N(12)	118.3(7)
C(16)-N(12)-N(13)	111.2(7)
N(12)-N(13)-C(17)	117.2(7)
N(13)-C(17)-S	127.0(7)
N(13)-C(17)-N(14)	117.0(8)
S(1)-C(17)-N(14)	115.9(7)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, y+1, z; #2: x, y-1, z

Respecto a los ángulos de enlace más significativos del ligando PzAm4Hexim en el complejo $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$, cabe resaltar una variación significativa en los ángulos entre los átomos del grupo tiosemicarbazona. Así, se produce una apertura considerable de los enlaces N2-N3-C7, N3-C7-S y N3-C7-N4, mientras que se cierran significativamente los enlaces C6-N2-N3 y S-C7-N4. Los ángulos de enlace que presentan una mayor variación respecto al ligando libre son N2-N3-C7, que se incrementa en más de 5° respecto a la tiosemicarbazona libre, y el ángulo C6-N2-N3, que se cierra unos 9° en el complejo cristalino.

TABLA 5.82: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo tetracoordinado de mercurio $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$

	$[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n^{(a)}$
Hg(1)-S(1)	2.369(2)
Hg(1)-N(12)	2.445(6)
Hg(1)-I(1)	2.5970(8)
Hg(1)-N(16)	2.691(8)
Hg(1)-Hg(1)#1	5.9377(10)
Hg(1)-Hg(1)#2	5.9377(10)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, y+1, z; #2: x, y-1, z

Considerando las distancias en torno al átomo metálico y comparándolas con las observadas en otros complejos de Hg(II) con tiosemicarbazonas derivadas de la 2-piridininformamida tiosemicarbazona^(1,12,68), cabe destacar que la distancia de enlace Hg-S es claramente inferior a la encontrada en dichos compuestos, ya que, mientras en el complejo $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$ la distancia de enlace Hg-S es de 2.369(2) Å, en otros compuestos cristalinos de Hg(II) con tiosemicarbazonas donde el metal posee un índice de coordinación cuatro, dicha distancia suele situarse por encima de 2.4 Å^(1,81-84). Por otra parte, la distancia de enlace Hg-N2 azometino, 2.445(6) Å, es mayor que cualquiera de las encontradas en complejos cristalinos de Hg(II) en complejos con derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazona(1) aunque similares e incluso menores a otras distancias Hg-N2 en compuestos tetracoordinados⁽⁸³⁾ y con tiosemicarbazonas bidentadas N,S^(84,85). Respecto a la distancia de enlace Hg-I, de 2.5970(8) Å, también es menor de la encontrada para otros enlaces Hg-I terminales con tiosemicarbazonas que suelen situarse por encima de 2.65 Å^(1,81,86). Finalmente, la distancia de enlace Hg-N6 con el nitrógeno pirazínico de otra unidad de ligando, 2.691(8) Å, es mucho mayor que la Hg-N2 azometino, lo que indica que este enlace es considerablemente más débil.

A la vista de los ángulos de enlace en torno al metal, se puede deducir que la geometría piramidal trigonal en torno al átomo metálico está muy distorsionada. Así, los ángulos entre los átomos de la base de la pirámide son muy distintos entre sí, situándose

entre un valor de $77.60(16)^\circ$ para el ángulo S(1)-Hg(1)-N(12) y $162.53(6)^\circ$ para S(1)-Hg(1)-I(1). Esta diferencia entre los tres ángulos se debe fundamentalmente a las limitaciones conformacionales de la molécula de tiosemicarbazona al producirse la coordinación a través de S(1) y N(12). La suma de los tres ángulos que forman los átomos S(1), N(12) e I(1) con el metal es de 359.08° , que se acercan a los 360° ideales para el caso de que el átomo de Hg(II) estuviese en el mismo plano que S(1), N(12) e I(1). Así, se observa que el centro metálico está sólo $0.1039(0.0016)$ Å por encima del plano que forman los átomos que ocupan la base de la pirámide trigonal. Por lo que respecta al átomo de N(16) de otra molécula de tiosemicarbazona que ocupa la posición apical de la esta estructura piramidal trigonal muy distorsionada, forma ángulos que están ligeramente por encima de 90° con el centro metálico y los átomos de I(1) y S(1), mientras que el ángulo N(12)-Hg(1)-N(16) toma un valor de $75.3(2)^\circ$, lo que indica una clara desviación del átomo apical de la ortogonalidad respecto al plano formado por los átomos en posición basal, inclinándose hacia el lado del nitrógeno azometino.

TABLA 5.83: Ángulos de enlace ($^\circ$) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo tetracoordinado de mercurio $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$

	$[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$
S(1)-Hg(1)-N(12)	$77.60(16)$
S(1)-Hg(1)-I(1)	$162.53(6)$
N(12)-Hg(1)-I(1)	$118.95(15)$
S(1)-Hg(1)-N(16)	$93.80(17)$
N(12)-Hg(1)-N(16)	$75.3(2)$
I(1)-Hg(1)-N(16)	$95.91(16)$

Finalmente, cabe señalar que los planos pirazínico y tiosemicarbazona forman entre sí un ángulo de $30.17(0.35)^\circ$, lo que indica que, en este caso, la desviación de la planaridad en la molécula de ligando es mayor que en todos los complejos estudiados anteriormente. Esto puede deberse a que, en este caso, las tiosemicarbazonas no actúan como ligandos tridentados frente a un centro metálico, sino que se comportan como ligando bidentado a través de N2 y S frente a un átomo de Hg(II) y como ligando monodentado a través del N6 pirazínico frente a otro centro metálico distinto.

5.3.3.2. Complejos con índice de coordinación 5

– Estructura del complejo dímero $[\text{Hg}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]_2$

Esta estructura cristalina (Fig. 5.42) fue obtenida por recristalización en una mezcla metanol-acetonitrilo del sólido pulverulento $[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2]$, produciéndose la desprotonación del ligando y la pérdida de un átomo de halógeno respecto al monómero

de partida, análogamente a lo que sucedía en los compuestos dímeros del tipo $[M(L)X]_2$ con zinc y cadmio(II), y de forma similar a como sucede en otros dímeros de Hg(II) con tiosemicarbazonas del tipo $[Hg(L)X]_2$ ^(12,17,68,87). Además, el átomo de azufre de la tiosemicarbazona pasa a actuar como puente entre dos centros metálicos que ocupan posiciones equivalentes en la unidad asimétrica de la molécula, estando así el átomo metálico pentacoordinado en una disposición piramidal de base cuadrada distorsionada, con el átomo de azufre *tiolato* de la tiosemicarbazona que actúa como ligando monodentado ocupando la posición apical en dicha pirámide.

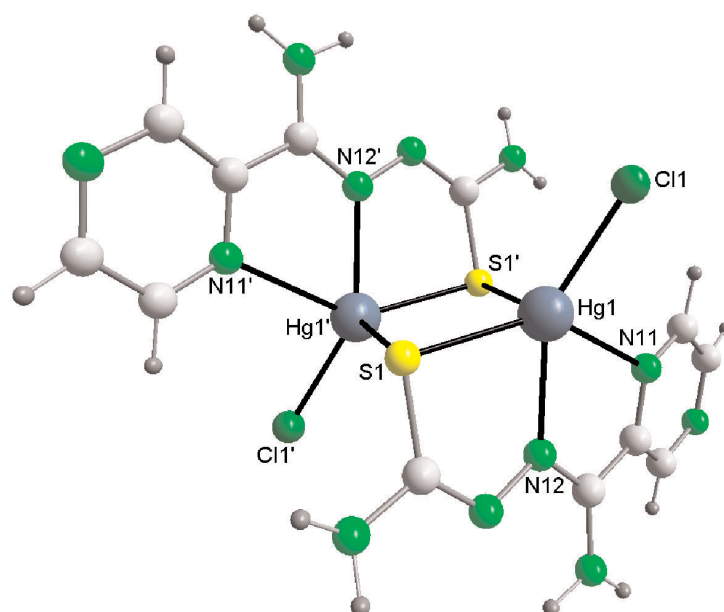


Fig. 5.42: Estructura del complejo $[Hg(PzAm4DH)Cl]_2$

Comparando las distancias de enlace entre los átomos del grupo tiosemicarbazona (Tabla 5.84) en el complejo $[Hg(PzAm4DH)Cl]_2$ con las de los compuestos dímeros análogos de Zn y Cd(II), observamos que los valores de dichas distancias de enlace para el compuesto cristalino $[Hg(PzAm4DH)Cl]_2$ son similares a las encontradas para los dímeros de Cd(II), aunque, en el caso del compuesto de mercurio, es algo más corta la distancia C7-S y algo mayor la C7-N4. El hecho de que la distancia de enlace N3-C7 sea de 1.297(5) Å y la C7-S de 1.766 Å nos indica que existe un mayor grado de multiplicidad de enlace entre N3 y C7, mientras que se produce un gran debilitamiento del enlace C7-S con respecto al ligando libre de partida, como es de esperar cuando el ligando actúa en forma aniónica comportándose como *tiolato*, de forma similar a como sucede en complejos dímeros análogos^(12,17,68) (Tabla 5.84).

Los ángulos de enlace entre los átomos más significativos de la molécula de ligando se recogen en la Tabla 5.85, y son prácticamente idénticos a los observados en los dímeros de cadmio y muy similares a otros dímeros análogos en complejos de Hg(II) con

tiosemicarbazonas derivadas de 2-piridininformamida^(12,68). Si comparamos el comportamiento del ligando PzAm4DH respecto a la tiosemicarbazona libre, observamos una gran diferencia en los ángulos que implican al grupo tiocarbonilo; sobre todo, una gran apertura del ángulo N3-C7-S y el cierre del ángulo S-C7-N4.

TABLA 5.84: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la tiosemicarbazona en el complejo pentacoordinado dímico de mercurio [Hg(PzAm4DH)Cl]₂

	[Hg(PzAm4DH)Cl] ₂
C(6)-N(2)	1.297(5)
N(2)-N(3)	1.387(5)
N(3)-C(7)	1.297(5)
C(7)-S(1)	1.766(4)
C(7)-N(4)	1.358(5)

TABLA 5.85: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la tiosemicarbazona en el complejo pentacoordinado dímico de mercurio [Hg(PzAm4DH)Cl]₂

	[Hg(PzAm4DH)Cl] ₂ ^(a)
N(1)-C(5)-C(4)	120.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)	122.8(4)
N(1)-C(5)-C(6)	116.6(3)
C(5)-C(6)-N(2)	116.7(4)
C(6)-N(2)-N(3)	113.9(3)
N(2)-N(3)-C(7)	116.2(3)
N(3)-C(7)-S(1)	128.1(3)
N(3)-C(7)-N(4)	117.0(4)
S-C(7)-N(4)	114.9(3)

Considerando el entorno de coordinación del metal, podemos ver que la distancia Hg-N2 azometino, 2.316(3) Å, es menor que la encontrada en el compuesto cristalino polimérico [Hg(PzAm4Hexim)I]_n estudiado anteriormente, aunque similar a la encontrada en los dímeros de Hg(II)^(12,68). Además, dicha distancia Hg-N2 es mucho menor que la Hg-N1 pirazínico, 2.628(3) Å, siendo la diferencia entre ambas superior a 0.3 Å, mucho mayor que la observada en los complejos análogos con Zn y Cd(II) y en otros dímeros de mercurio con tiosemicarbazonas donde el anillo heterocíclico es piridínico^(12,17,68,87). Por lo que respecta a la distancia de enlace Hg-Cl (2.4039(11) Å), esta distancia es menor a la encontrada en complejos cristalinos del tipo [Hg(HL)X₂] con

tiosemicarbazonas derivadas de 2-piridininformamida⁽¹⁾ y también menor que la encontrada en el complejo $[\text{Hg}(\text{Am4DM})\text{Cl}]_2$ ⁽⁶⁸⁾.

TABLA 5.86: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo pentacoordinado dímico de mercurio $[\text{Hg}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]_2$

	$[\text{Hg}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]_2^{(a)}$
Hg(1)-N(12)	2.316(3)
Hg(1)-N(11)	2.628(3)
Hg(1)-S(1)#1	2.9115(11)
Hg(1)-S(1)	2.5202(10)
Hg(1)-Cl(1)	2.4039(11)
Hg(1)-Hg(1)#1	3.6075(4)
S(1)-S(1)#1	4.080(2)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: $-x+2, -y, -z+1$

Lo más destacable de los enlaces en torno al átomo metálico (Tabla 5.86) es la diferencia existente entre la distancia de enlace Hg(1)-S(1) del centro metálico con el azufre correspondiente a la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado, cuyo valor es de 2.5202(10) Å, con respecto a la distancia de enlace Hg(1)-S(1)#1 entre el metal y el átomo de azufre de la tiosemicarbazona vecina que actúa como ligando monodentado respecto al átomo de Hg(II), cuya distancia de enlace es 2.9115(11) Å. La diferencia entre ambas distancias de enlace es de casi 0.4 Å, mucho mayor que la diferencia existente en sus complejos análogos de Zn y Cd(II), en los que los valores de ambas distancias eran relativamente próximos, y también mayor que el de otros compuestos cristalinos dímicos $[\text{Hg}(\text{L})\text{X}]_2$ ^(12,68,87), lo que se debe a que la distancia Hg(1)-S(1)#1 es bastante más larga de lo que suele ser habitual en estos dímicos. Por lo que respecta a la distancia Hg(1)...Hg(1)#1, de 3.6075(4) Å, ésta es ligeramente menor a la encontrada en $[\text{Hg}(\text{Amhexim})\text{Br}]_2$ y $[\text{Hg}(\text{Amhexim})\text{I}]_2$ ⁽¹²⁾, y cabe destacar que los átomos de la unidad Hg_2S_2 está en un plano, tal como sucede en el complejo $[\text{Hg}(\text{Amhexim})\text{I}]_2$ ⁽¹²⁾.

TABLA 5.87: Grado de distorsión del poliedro de coordinación ideal t para el complejo pentacoordinado dímico de mercurio $[\text{Hg}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]_2$

	β (N12-Hg1-X1)	α (N11-Hg1-S1)	Δ	τ
$[\text{Hg}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]_2$	149.71(9)	141.27(8)	8.44	0.14

En la tabla 5.87 se recoge el valor del índice de trigonalidad (τ) para el complejo $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$, con un valor de τ de 0.14, lo que nos indica que el entorno de

coordinación en torno al átomo de Hg(II) puede describirse como piramidal de base cuadrada, con el átomo de azufre S(1)#1 ocupando la posición apical de dicha estructura^(12,68,87). Una idea de la distorsión respecto a una estructura piramidal de base cuadrada regular nos la puede dar el distinto valor de los ángulos en los que está implicado el átomo en posición apical de la pirámide de base cuadrada, S(1)#1, que están comprendidos entre 78.16(8)° para el ángulo N(11)-Hg(1)-S(1)#1 y 98.39(4)° para S(1)#1-Hg(1)-Cl(1).

TABLA 5.88: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo pentacoordinado dímico de mercurio [Hg(PzAm4DH)Cl]₂

	[Hg(PzAm4DH)Cl] ₂ ^(a)
N(12)-Hg(1)-N(11)	65.56(11)
N(12)-Hg(1)-S(1)#1	94.39(9)
N(11)-Hg(1)-S(1)#1	78.16(8)
N(12)-Hg(1)-Cl(1)	149.71(9)
N(11)-Hg(1)-Cl(1)	90.33(8)
S(1)#1-Hg(1)-Cl(1)	98.39(4)
N(12)-Hg(1)-S(1)	76.69(8)
N(11)-Hg(1)-S(1)	141.27(8)
S(1)-Hg(1)-Cl(1)	128.22(4)
S(1)-Hg(1)-S(1)#1	97.10(3)
Hg(1)-S(1)-Hg(1)#1	82.90(3)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: -x+2, -y, -z+1

Finalmente, cabe señalar que los planos de la pirazina y el grupo tiosemicarbazona forman un ángulo entre sí de 21.44(0.15)°, lo que indica una desviación considerable de la planaridad⁽¹²⁾ en la molécula de ligando. Asimismo, el átomo metálico se sitúa 0.4374(0.0036) Å por debajo del plano del grupo tiosemicarbazona y 0.6552(0.0068) Å por encima del plano pirazínico.

– Estructuras de [Hg(PzAm4DM)Br]_n y [Hg(PzAm4DM)I]_n

Como se puede observar en las Fig. 5.43 y 5.44, los complejos [Hg(AmPz4DM)Br]_n y [Hg(AmPz4DM)I]_n son polímeros, obtenidos por recristalización en DMF y DMSO, respectivamente, de los complejos sólidos pulverulentos [Hg(HPzAm4DM)Br₂] y [Hg(HPzAm4DM)I₂]. Los valores de distancias y ángulos de enlace más significativos de estos compuestos cristalinos se recogen en las Tablas 5.89 a 5.93. Estos complejos poliméricos presentan al átomo de Hg(II) en una disposición

piramidal de base cuadrada nuevamente, según el valor encontrado para τ . La tiosemi-carbazona actúa como ligando tridentado aniónico respecto a un átomo metálico, a través de los nitrógenos pirazínico (N1) e imínico (N2) y del átomo de azufre, que actúa al mismo tiempo de puente frente a otro átomo de mercurio distinto, lo que conduce a la formación del polímero. La quinta posición de coordinación en torno al centro metálico la ocupa un átomo de halógeno.

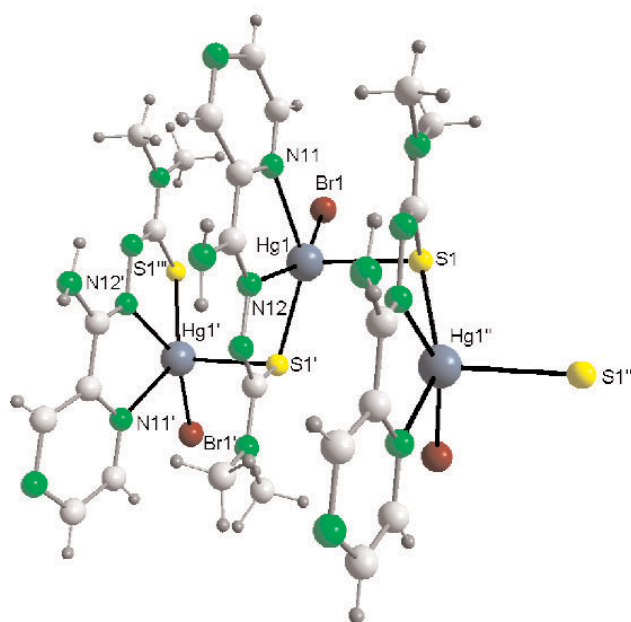


Fig. 5.43: Estructura del complejo $[\text{Hg}(\text{AmPz4DM})\text{Br}]_n$

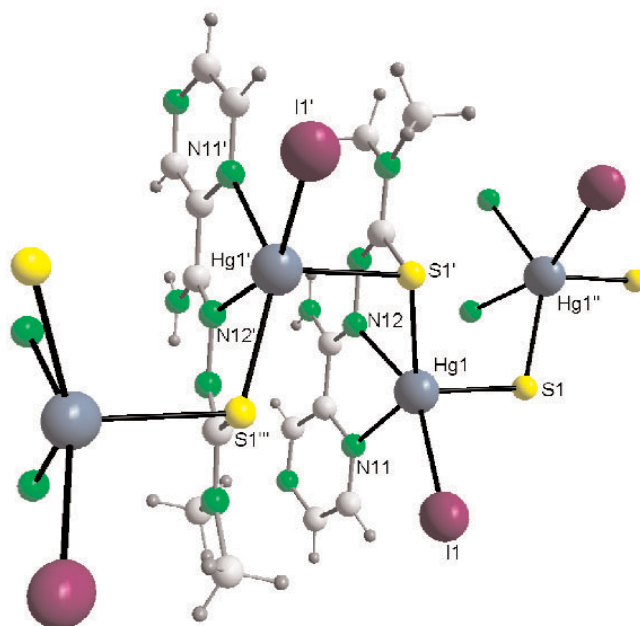


Fig. 5.44: Estructura del complejo $[\text{Hg}(\text{AmPz4DM})\text{I}]_n$

Considerando las distancias de enlace entre los átomos de la tiosemicarbazona, cabe destacar que éstas son muy similares a las encontradas en el dímero cristalino $[\text{Hg}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]_2$ y también parecidas a las de los compuestos análogos de cadmio estudiados anteriormente y al polímero cristalino $[\text{Hg}(\text{Am4DH})\text{Br}]_n$, donde el ligando es la 2-piridininformamida tiosemicarbazona^(1,60). En estos complejos, la distancia N3-C7 es muy similar a la C6-N2, y se sitúa por debajo de 1.3 Å, lo que indica un gran carácter de doble enlace entre el nitrógeno hidrazínico y el carbono tioamida, mientras que la distancia C7-S, mayor de 1.77 Å, confirma que la tiosemicarbazona se comporta como *tiolato*⁽⁶⁰⁾.

TABLA 5.89: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos pentacoordinados polímeros de mercurio $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$

	$[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n^{(a)}$	$[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n^{(a)}$
C(16)-N(12)	1.299(6)	1.277(14)
N(12)-N(13)	1.397(5)	1.406(12)
N(13)-C(17)#1	1.298(6)	1.286(14)
C(17)-S(1)	1.770(5)	1.778(12)
C(17)-N(14)	1.354(6)	1.371(14)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, -y+1/2, z+1/2

Por lo que respecta a los ángulos de enlace más importantes en el ligando, éstos son muy similares a los encontrados en los polímeros $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{X}]_2$ estudiados anteriormente, obtenidos con el mismo ligando, donde cabe destacar la diferencia en los valores de los ángulos en los que interviene el nitrógeno hidrazínico N3 respecto al ligando libre; sobre todo, la apertura del ángulo N2-N3-C7 y la disminución del ángulo de enlace C6-N2-N3.

TABLA 5.90: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a las tiosemicarbazonas en los complejos pentacoordinados polímeros de mercurio $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$

	$[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n^{(a)}$	$[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n^{(a)}$
N(11)-C(15)-C(14)	119.9(5)	120.1(13)
C(14)-C(15)-C(16)	122.6(5)	123.6(12)
N(11)-C(15)-C(16)	117.4(4)	116.2(12)
C(15)-C(16)-N(12)	117.4(4)	117.7(11)
C(16)-N(12)-N(13)	114.7(4)	114.3(10)
N(12)-N(13)-C(17)#1	116.1(4)	115.4(9)
N(13)#2-C(17)-S(1)	126.6(4)	127.5(9)
N(13)#2-C(17)-N(14)	116.9(4)	116.5(11)
S(1)-C(17)-N(14)	116.5(4)	116.0(10)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, -y+1/2, z+1/2; #2: x, -y+1/2, z-1/2

Centrándonos en el poliedro de coordinación en torno al metal, vemos que la distancia Hg-N2 azometino (entre 2.30 y 2.32 Å) es claramente inferior a la Hg-N1 pirazínico (entre 2.57 y 2.59 Å), análogamente a lo que sucedía en el dímero $[\text{Hg}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]_2$ estudiado anteriormente, y también tal como ocurre en el complejo cristalino $[\text{Hg}(\text{Am4DH})\text{Br}]_n$ ⁽⁶⁰⁾. Esta diferencia entre ambas distancias es superior a 0.26 Å, siendo mayor que la encontrada en los polímeros de cadmio(II) estudiados con anterioridad. Por lo que respecta a los enlaces Hg-X, la distancia Hg-Br (2.5301(9) Å) es menor que la encontrada en $[\text{Hg}(\text{Am4DH})\text{Br}]_n$ (2.632(2) Å), mientras que la distancia Hg-I (2.6836(11) Å), es claramente mayor que la encontrada en el polímero $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$, donde el átomo metálico estaba tetracoordinado, aunque toma un valor similar al encontrado para otros enlaces Hg-I terminales^(80,81,86). Finalmente, cabe resaltar que la distancia Hg(1)-S(1)#1 entre el metal y el átomo de azufre de la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado, que se sitúa en torno a 2.55 Å, es claramente menor que la Hg(1)-S(1) entre el Hg(II) y el azufre de la tiosemicarbazona que actúa como ligando monodentado respecto a dicho átomo, que está en torno a 2.76 Å, justo al contrario de lo que sucede en $[\text{Hg}(\text{Am4DH})\text{Br}]_n$ ⁽⁶⁰⁾. La diferencia entre ambas distancias es menor que la encontrada para el dímero cristalino $[\text{Hg}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]_2$ estudiado anteriormente, pero mayor que la que se da en los complejos cristalinos poliméricos de Cd(II). De todas formas, como el átomo de azufre actúa como puente, ambas distancias son mayores que las encontradas para $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$, que era menor de 2.37 Å, ya que, al coordinarse el azufre *tiolato* a dos átomos metálicos, el enlace con cada uno de ellos es más débil.

TABLA 5.91: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en los complejos pentacoordinados polímeros de mercurio $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$

	$[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n^{(a)}$	$[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n^{(a)}$
Hg(1)-N(12)	2.308(4)	2.316(10)
Hg(1)-N(11)	2.574(5)	2.584(11)
Hg(1)-S(1)#1	2.5397(15)	2.552(3)
Hg(1)-S(1)	2.7562(16)	2.767(3)
Hg(1)-X(1)	2.5301(9)	2.6836(11)
Hg(1)-Hg(1)#1	4.2258(13)	4.3000(8)
Hg(1)-Hg(1)#2	4.2258(12)	4.3000(8)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, -y+1/2, z+1/2; #2: x, -y+1/2, z-1/2

Respecto a los ángulos de enlace en torno al átomo de Hg(II), los mayores ángulos de enlace se producen entre N(12)-Hg(1)-X(1), con valores de 153.00(11)° y 154.1(3)°, respectivamente, para $[\text{Hg}(\text{AmPz4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Hg}(\text{AmPz4DM})\text{I}]_n$, y entre N(11)-Hg(1)-S(1)#1, con valores de 139.33(10) y 138.4(2)°.

TABLA 5.92: Grado de distorsión del poliedro de coordinación ideal t para los complejos pentacoordinados polímeros de mercurio $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$

	β (N12-Hg1-X1)	α (N11-Hg1-S1#1)	Δ	τ
$[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n^{(a)}$	153.00(11)	139.33(10)	13.67	0.23
$[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n^{(a)}$	154.1(3)	138.4(2)	15.7	0.26

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: $x, -y+1/2, z+1/2$

La diferencia entre estos ángulos nos conduce a unos valores de τ de 0.23 y 0.26 para los complejos, lo que indica una importante distorsión de la geometría piramidal de base cuadrada hacia bipirámide trigonal. El átomo apical de la estructura de pirámide de base cuadrada es el S(1) de la tiosemicarbazona que actúa como ligando monodentado respecto al centro metálico^(1,60), y que estaría formando parte de la base de la pirámide respecto al siguiente átomo de Hg(II) presente en el complejo, situándose las sucesivas unidades de ligando en forma paralela en el polímero.

TABLA 5.93: Ángulos de enlace ($^\circ$) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en los complejos pentacoordinados polímeros de mercurio $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n$ y $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$

	$[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{Br}]_n^{(a)}$	$[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n^{(a)}$
N(12)-Hg(1)-N(11)	66.62(14)	66.3(3)
N(12)-Hg(1)-S(1)#1	75.48(11)	75.1(2)
N(11)-Hg(1)-S(1)#1	139.33(10)	138.4(2)
N(12)-Hg(1)-X(1)	153.00(11)	154.1(3)
N(11)-Hg(1)-X(1)	91.81(10)	94.0(2)
S(1)#1-Hg(1)-X(1)	118.61(4)	116.56(8)
N(12)-Hg(1)-S(1)	99.37(11)	98.1(3)
N(11)-Hg(1)-S(1)	93.74(10)	93.3(2)
S(1)-Hg(1)-S(1)#1	106.78(4)	107.38(9)
S(1)-Hg(1)-X(1)	98.02(4)	99.80(7)
Hg(1)#2-S(1)-Hg(1)	105.80(5)	107.83(11)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: $x, -y+1/2, z+1/2$; #2: $x, -y+1/2, z-1/2$

El ángulo diédrico que forman el plano pirazínico y el plano de los átomos del grupo tiosemicarbazona se sitúa entre 15° y 18° en ambos compuestos, lo que nos indica que existe una desviación importante de la planaridad de los ligandos. Sin embargo, el ángulo que forma el plano de los átomos de la base de la pirámide (N(11), N(12), X(1),

X(1)#1) con el plano del grupo tiosemicarbazona toma un valor de $7.11(0.11)^\circ$ para $[\text{Hg}(\text{AmPz4DM})\text{Br}]_n$ y $7.83(0.26)^\circ$ para $[\text{Hg}(\text{AmPz4DM})\text{I}]_n$, lo que nos indica que los átomos de la base de la pirámide de coordinación en torno al metal y los del grupo tiosemicarbazona del ligando se pueden considerar casi coplanares.

Bibliografía

1. García Santos, M. I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
2. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 55b, 511, 2000.
3. West, D. X.; Swearingen, J. K.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; El-Sawaf, A. K.; Meurs, F.; Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E. *Polyhedron*, 18, 2919, 1999.
4. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; Fostiak, L. M.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 728, 2005.
5. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Maichle-Mösmer, C.; Strähle, J.; West, D. X. *Polyhedron*, 18, 3695, 1999.
6. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Liberta, A. E.; Maichle-Mösmer, C.; Salberg, M. M.; West, D. X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 965, 1999.
7. Labisbal, E.; Sousa-Pedrares, A.; Castiñeiras, A.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Polyhedron*, 21, 1553, 2002.
8. Belicchi F, M.; Gasparri F, G.; Tarasconi, P.; Pelizzi, C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 361, 1989.
9. West, D. X.; Bain, G. A.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Li, Y.; Pozdniakiv, R. Y.; Valdés-Martínez, J.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S. *Polyhedron*, 15(4), 665, 1996.
10. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Fostiak, L. M.; García, I.; Llamas-Saiz, A. L.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 56b, 1297, 2001.
11. Ketcham, K. A.; Swearingen, J. K.; Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Polyhedron*, 20, 3625, 2001.
12. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1096, 2004.
13. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Maichle-Mösmer, C.; Liberta, A. E.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 54b, 777, 1999.
14. Maichle-Mössmer, C.; Castiñeiras, A.; Carballo, R.; West, D. X.; Gebremedhin, H.; Lockwood, M. A.; Ooms, C. E.; Romack, T. J. *Transition Met. Chem.*, 20, 228, 1995.
15. West, D. X.; Scovill, J. P.; Silverton, J. V.; Bavoso, A. *Transition Met. Chem.*, 11, 123, 1986.
16. Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I. *Acta Crystallogr.*, C51, 2172, 1995.
17. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Carballo, R.; Liberta, A. E.; Maichle-Mösmer, C.; Strähle, J.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625, 961, 1999.
18. Gómez Rodríguez, M. L. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2005.
19. Bhatia, S. C.; Gautam, P.; Chatrath, A. K.; Jain, P. C. *Indian J. Chem.*, 32B, 1237, 1993.
20. Chattopadhyay, D.; Mazumdar, S. K.; Banerjee, T.; Ghosh, S.; Mak, T. C. W. *Acta Crystallogr.*, C44, 1025, 1988.
21. Restivo, R.; Palenik, G. J. *Acta Crystallogr.*, B26, 1397, 1970.
22. Kuroda, R.; Neidle, S.; Wilman, D. E. V. *Acta Crystallogr.*, C40, 465, 1984.

23. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Liberta, A. E.; Chen, X.; Willett, R. D. *Transition Met. Chem.*, 18, 221, 1993.
24. Souza, P.; Navarro, P.; Matesanz, A. I.; Moreno, J. M. *J. Coord. Chem.*, 48, 79, 1999.
25. Shen, H. Y.; Liao, D. Z.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P. *Transition Met. Chem.*, 24, 581, 1999.
26. Philip, V.; Suni, V.; Prathapachandra Kurup, M. R.; Nethaji, M. *Polyhedron*, 23, 1225, 2004.
27. Swearingen, J. K.; Kaminsky, W.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 27, 724, 2002.
28. Ali, M. A.; Dey, K. K.; Nazimuddin, M.; Smith, F. E.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Jasinski, J. M. *Polyhedron*, 15(19), 3331, 1996.
29. Ketcham, K. A.; García, I.; Swearingen, J. K.; El-Sawaf, A. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 21, 859, 2002.
30. West, D. X.; Gebremedhin, H.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Liberta, A. E. *Polyhedron*, 12, 2489, 1993.
31. Ali, M. A.; Mirza, A. H.; Nazimuddin, M.; Dhar, P. K.; Butcher, R. J. *Transition Met. Chem.*, 27, 27, 2002.
32. Fostiak, L. M.; García, I.; Swearingen, J. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 22, 83, 2003.
33. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Gebremedhin, H.; Castiñeiras, A.; Liberta, A. E. *Polyhedron*, 12, 1887, 1993.
34. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Castiñeiras, A. *Transition Met. Chem.*, 22, 447, 1997.
35. Castiñeiras, A.; West, D. X.; Gebremedhin, H.; Romack, T. J. *Inorg. Chim. Acta*, 216, 229, 1994.
36. García, I.; Bermejo, E.; El Sawaf, A. K.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 21, 729, 2002.
37. Sreekanth, A.; Sivakumar, S.; Prathapachandra Kurup, M. R. *J. Mol. Structure*, 655, 47, 2003.
38. Rodríguez-Argüelles, M. C.; López Silva, E. C.; Sanmartín, J.; Bacchi, A.; Pelizzi, C.; Zani, F. *Inorganica Chimica Acta*, 357(9), 2543, 2004.
39. Raper, E. S. *Coord. Chem. Rev.*, 129, 91, 1994.
40. Ainscough, E. W.; Bingham, A. G.; Brodie, A. M. *Inorg. Chim. Acta*, 96, L47, 1985.
41. Ainscough, E. W.; Anderson, B. F.; Baker, E. N.; Bingham, A. G.; Brader, M. L.; Brodie, A. M.; Gainsford, G. J. *Inorg. Chim. Acta*, 105, L5, 1985.
42. Wallace, T. J. *J. Org. Chem.*, 31(10), 3071, 1966.
43. Alonso, R.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Pérez, T. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 623, 818, 1997.
44. Liu, Z.H.; Duan, C. H.; Hu, J.; You, X. Z. *Inorg. Chem.*, 38, 1719, 1999.
45. Matesanz, A. I.; Pérez, J. M.; Navarro, P.; Moreno, J. M.; Colacio, E.; Souza, P. *J. Inorg. Biochem.*, 76, 29, 1999.
46. Kovalá-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzi, M. A.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; Espinosa-Pérez, G.; West, D. X.; Salberg, M. M.; Bain, G. A.; Bloom, P. D. *Polyhedron*, 15(15), 2587, 1996.
47. Ketcham, K. A.; Garcia, I.; Bermejo, E.; Swearingen, J. K.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 409, 2002.
48. Kruszynski, R.; Bartczak, T. J. *Acta Crystallogr.*, E61, 2376, 2005.

49. Paiola, C.; Cammi, R.; Pelagatti, C.; Pelizzi, C. *J. Mol. Structure (Theochem)*, 623, 105, 2003.
50. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M. A.; Miller, J. R.; Papadopoulou, C.; Dodorou, C.; Filousis, G. , S. K.; *J. Inorg. Biochem.*, 86, 555, 2001.
51. Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Coluccia, M. *J. Inorg. Biochem.*, 78, 347, 2000.
52. Kovala-Demertzi, D.; Miller, J. R.; Kourkouvelis, N.; Hadjikakou, S. K.; Demertzis, M. A. *Polyhedron*, 18, 1005, 1999.
53. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M.; Yadav, P. N.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 24, 642, 1999.
54. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M. A.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 17(21), 3739, 1998.
55. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Valle, G.; Papageorgiou, A. *J. Inorg. Biochem.*, 68(2), 147, 1997.
56. Katti, K. V.; Singh, P. R.; Barnes, C. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2153, 1993.
57. Kovala-Demertzi, D.; Kourkouvelis, N.; West, D. X.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 861, 1998.
58. Hueso-Ureña, F.; Illán-Cabeza, N. A.; Moreno-Carretero, M. N.; Peñas-Chamorro, A. L.; Faure, R. *Inorg. Chem. Comm.*, 2, 323, 1999.
59. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochamann, M. *Advanced Inorganic Chemistry*. 6th Ed.; John Wiley&Sons, Inc., Canadá, 1999.
60. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 2011, 2005.
61. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Fostiak, L. M.; García-Santos, I.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Polyhedron*, 23, 2303, 2004.
62. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; Ketcham, K. A.; West, D. X.; El-Sawaf, A. K. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 492, 2002.
63. Bresolin, L.; Burrow, R. A.; Hörner, M.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A. *Polyhedron*, 16(23), 3947, 1997.
64. Kasuga, N. C.; Sekino, K.; Ishikawa, M.; Honda, A.; Yokohama, M.; Nakano, S.; Shimada, N.; Kouma, C.; Nomiya, K. *J. Inorg. Biochem.*, 96, 298, 2003.
65. Atkins, P. W. *General Chemistry*, Omega, Estados Unidos, 1989.
66. Addison, A. W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; Van Rijn, J.; Verschoor, G., C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1349, 1984.
67. Adams, H.; Bastida, R.; Fenton, D. E.; Macías, A.; Spey, S. E.; Valencia, L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4131, 1999.
68. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García, I.; West, D. X. *Polyhedron*, 22, 1147, 2003.
69. Matesanz, A. I.; Cuadrado, I.; Pastor, C.; Souza, P. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 631, 780, 2005.
70. Ji, M.; Vahrenkamp, H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1398, 2005.
71. Brand, U.; Vahrenkamp, H. *Inorg. Chem.*, 34, 3285, 1995.
72. Ferrari, M. B.; Fava G. G.; Pelosi, G.; Tarasconi, P. *Polyhedron*, 19(16-17), 1895, 2000.
73. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Pelizzi, C.; Tarasconi, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2153, 1992.

74. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Polyhedron*, 19, 1873, 2000.
75. Casas, J. S.; Castaño, M. V.; García-Tasende, M. S.; Martínez-Santamarta, I.; Sordo, J.; Castellano, E. E.; Zuckerman-Schpector, J. *J. Chem. Res. (M)*, 2626, 1992.
76. Li, M. X.; Bai, Y.; Zhang, B. G.; Duan, C. Y.; Xu, J.; Meng, Q. J. *Inorg. Chem.*, 44, 5459, 2005.
77. López-Torres, E.; Mendiola, M. A.; Pastor, C. J.; Souto Pérez, B. *Inorg. Chem.*, 43, 5222, 2004.
78. Kötte, S.; Stelzig, L.; Wonnemann, R.; Krebs, B.; Steiner, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626, 1575, 2000.
79. Wen, L. L.; Peng, Z. H.; Zhang, B. G.; Zhou, Y. H. *J. Mol. Structure*, 694, 223, 2004.
80. Yam, V. W. W.; Pui, Y. L.; Cheung, K. K. *New J. Chem.*, 23, 1163, 1999.
81. Castiñeiras, A.; Arquero, A.; Masaguer, J. R.; Martínez-Carrera, S.; García-Blanco, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 539, 219, 1986.
82. Chieh, C.; Lee, L. P. C.; Chiu, C. *Can. J. Chem.*, 56(19), 2526, 1978.
83. Chieh, C.; Cowell, D. H. *Can. J. Chem.*, 55(9), 3898, 1977.
84. Domínguez, J. R. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 1996.
85. Lobana, T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Sordo, J.; García-Tasende, M. S.; Vázquez-López, E. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4289, 1997.
86. Castiñeiras, A.; Carballo, R.; Pérez, T. *Polyhedron*, 20, 441, 2001.
87. Yamin, B. M.; Yusof, M. S. M. *Acta Crystallogr.*, E61, m454, 2005.

6. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía IR ha sido utilizada como procedimiento de caracterización de los compuestos obtenidos con los siguientes objetivos:

- Realizar la caracterización de los ligandos de acuerdo con los modos vibracionales de los grupos funcionales propios de las tiosemicarbazonas, basándonos en estudios realizados anteriormente con compuestos similares.
- Determinación de la presencia del ligando en los complejos mediante la identificación y la asignación de sus bandas características.
- Conocer qué átomos dadores de los ligandos se coordinan al metal en la formación de los complejos, mediante la observación de las modificaciones que se producen en la posición de algunas bandas propias de los modos de vibración del ligando en los complejos metálicos, como consecuencia de las interacciones ácido-base de Lewis entre los centros metálicos y los átomos donadores de carga del ligando y también por la aparición de nuevas bandas en los complejos que no estaban presentes en los ligandos de partida.
- El conocimiento del número y posición de bandas debidas a vibraciones de tensión metal-halógeno, metal-oxígeno del grupo acetato y metal-ligando puede contribuir a establecer qué geometría de coordinación adoptan en fase sólida los compuestos sintetizados.
- La observación de las bandas correspondientes a los modos de vibración de los grupos acetato, nitrato y perclorato debe darnos información relativa a su comportamiento en los complejos que incluyen dichos grupos, indicándonos si actúan como contraiones o, en el caso de que estén unidos directamente al átomo metálico, qué tipo de coordinación se produce.

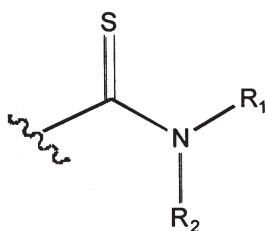
Para la consecución de los objetivos anteriores analizaremos en primer lugar las bandas que aparecen en el espectro IR medio, entre $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ y posteriormente la zona correspondiente al IR lejano, comprendida entre $500\text{--}100\text{ cm}^{-1}$, comparando los resultados obtenidos con las referencias bibliográficas.

6.1. Infrarrojo medio

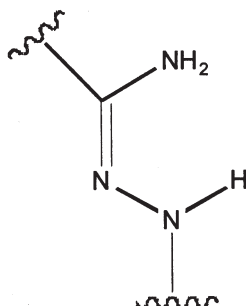
La asignación de las bandas más características de los ligandos y sus complejos con los metales del grupo 10 y del grupo 12 se recogen en las Tablas 6.1 a 6.24.

En primer lugar, nos interesa conocer cuáles son las bandas más características y significativas de los ligandos y cuál es su posición en el espectro cuando éstos están coordinados. Vamos a distinguir, pues, los modos de vibración correspondientes a los siguientes grupos en las moléculas:

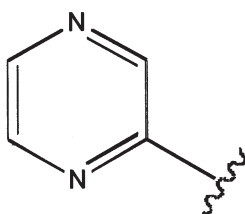
a) El grupo tioamida:



b) El grupo amino hidrazona:



c) El anillo pirazínico:



En primer lugar veremos cuáles son las bandas correspondientes al grupo tioamida, que según Desseyn y Herman⁽¹⁾ serían las siguientes:

- 1) Banda fuerte TIOAMIDA I en torno a 1530 cm^{-1} debida a los modos de tensión $\nu(\text{C-N})$.
- 2) Banda TIOAMIDA II, a 1400 cm^{-1} , debida a los modos $\delta(\text{N-H})$ interactuando con $\nu(\text{C-N})$ y $\nu(\text{C=S})$.
- 3) Banda TIOAMIDA III, en torno a 1000 cm^{-1} , atribuible a una vibración compuesta que supone un cierto carácter de $\nu(\text{C=S})$.
- 4) Banda TIOAMIDA IV, asignada a los modos $\nu(\text{C=S})$, que es debida al carácter parcial de doble enlace del carbono-azufre y que aparece en torno a 870 cm^{-1} .
- 5) Banda TIOAMIDA V, asignada al modo $\#(\text{N-H})$ puro.
- 6) Banda débil TIOAMIDA VI, que aparece en la región $500\text{--}450\text{ cm}^{-1}$, debida a los modos de deformación C-S.

Se debe tener en cuenta que en las tiosemicarbazonas disustituidas las contribuciones debidas a vibraciones N-H están ausentes.

Por otra parte, el grupo amino hidrazona dará lugar a la aparición de bandas correspondientes a los modos de tensión asimétricos y simétricos de los grupos NH_2 y NH en la zona comprendida entre $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, a los modos de flexión $\delta(\text{NH}_2)$ entre 1600 y 1700 cm^{-1} , y a los modos de tensión $\text{C}=\text{N}$ y $\text{N}-\text{N}$ en torno a 1600 y 1000 cm^{-1} , respectivamente⁽²⁻¹³⁾.

Finalmente, la presencia del anillo pirazínico debe dar lugar a la observación de bandas debidas a las vibraciones de tensión $\text{C}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{N}$ en el intervalo $1600\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ y a los modos de deformación del anillo tanto dentro como fuera del plano, con valores en torno a 600 y 400 cm^{-1} respectivamente⁽¹⁴⁻¹⁹⁾.

Aunque el espectro infrarrojo de las tioamidas ha dado lugar a diversas interpretaciones, nos centraremos en la discusión de las bandas más significativas de los ligandos y los complejos sintetizados en esta Tesis y que nos ayuden a realizar una interpretación estructural del modo de coordinación en estos compuestos.

Para ello vamos a estudiar unas bandas determinadas, características de los grupos funcionales presentes en las tiosemicarbazonas utilizadas, cuya presencia y posición en el espectro nos ayude a clarificar el comportamiento de los ligandos presentes en los compuestos, y que son las siguientes:

Vibraciones $\nu(\text{N-H})$

Los modos de tensión antisimétricos y simétricos de los grupos NH_2 y NH provocan la aparición de bandas en la región $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ pero, además, deben presentarse en el intervalo $1700\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ bandas que corresponden a modos de deformación $\delta(\text{NH}_2)$ y $\delta(\text{NH})$ ⁽⁴⁻⁵⁴⁾.

Lo que diferencia los ligandos preparados en esta Tesis Doctoral es la naturaleza de los grupos unidos al $\text{N}(4)$, por lo que es conveniente tener presente un estudio de tiosemicarbazidas en que se examinan estos grupos y se compara la tiosemicarbazida simple con las mono y disustituidas⁽²⁾.

Para la tiosemicarbazida (Fig. 6.1) se observan bandas fuertes a 3370 , 3260 , 3170 , 1640 y 1620 cm^{-1} . El reemplazamiento de uno de los átomos de hidrógeno de N^d por un grupo metilo da lugar a la pérdida de la banda que aparece a 3370 cm^{-1} , mientras que el cambio de $\text{N}^b\text{-H}$ por $\text{N}^b\text{-CH}_3$ produce una importante disminución de la intensidad en la banda que aparece a 3170 cm^{-1} . Entonces, puede asumirse que la banda que aparece a 3370 cm^{-1} corresponde a los modos $\nu_a(\text{N}^a\text{H}_2)$, mientras que la banda que aparece a 3170 cm^{-1} debe tener contribución de los modos $\nu(\text{N}^b\text{H})$ y $\nu_s(\text{N}^d\text{H}_2)$.

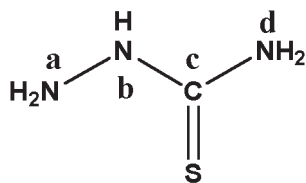


Fig. 6.1

Las bandas próximas a 1645 y 1620 cm^{-1} pueden deberse a $\delta(\text{N}^a\text{H}_2)$ y $\delta(\text{N}^d\text{H}_2)$ respectivamente. La de 1645 cm^{-1} está presente sólo cuando existe N^aH_2 y la de 1620 cm^{-1} aparece sólo cuando existe N^dH_2 .

En la región $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ del espectro IR de los compuestos sintetizados aparecen las bandas debidas a los modos de tensión de los grupos NH y NH_2 . Si comparamos el espectro de los distintos ligandos observamos que las bandas de mayor energía aparecen en el HAm4DH y en las tiosemicarbazonas monosustituídas, por lo que, en el caso del HPzAm4DH, la banda que aparece a 3440 cm^{-1} debe corresponder a $\nu_a(\text{N}(4)\text{H}_2)^{(2,5)}$. Para los ligandos HPzAm4M y HPzAm4E, la banda N-H de mayor energía debe ser la correspondiente a N(4)-H, mientras que en los ligandos disustituídos sobre el N(4), la no presencia de bandas por encima de 3415 cm^{-1} parece confirmar el hecho de que las vibraciones de tensión N(4)-H y $\text{N}(4)\text{H}_2$ aparecen a mayores energías que las debidas a $\text{N}(5)\text{H}_2$ y N(3)-H.

La banda correspondiente a $\nu_a(\text{N}(5)\text{H}_2)$ debe ser la que aparece en los ligandos entre 3342 y 3414 cm^{-1} , mientras que las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión simétricas de los NH_2 deben situarse en los ligandos entre 3200 y 3350 cm^{-1} aproximadamente, de acuerdo a las asignaciones realizadas en trabajos de nuestro Grupo de Investigación⁽³⁻¹³⁾.

Finalmente, la banda originada por la vibración de tensión correspondiente al hidrógeno hidrazínico debe ser la que aparece a menor energía entre las correspondientes a las tensiones N-H, y está asignada entre 3134 y 3161 cm^{-1} en los ligandos sintetizados. Cabe destacar el hecho de que en el HPzAm4DH y las tiosemicarbazonas monosustituídas, el hidrógeno hidrazínico está sobre el N(3), mientras que en las monosustituídas está sobre N(2). Sin embargo, en los complejos donde la tiosemicarbazona actúa como ligando neutro, dicho átomo de hidrógeno siempre está situado sobre el N(3).

A la hora de diferenciar los complejos en los que la tiosemicarbazona se encuentra en su forma neutra respecto a los complejos donde el ligando actúa en forma aniónica, podría pensarse que la aparición o no de la señal correspondiente a $\nu(\text{N}(3)\text{-H})$ en los complejos serviría para distinguir ambos casos. Sin embargo, la importancia de los enlaces de hidrógeno^(21,39,51-54) tanto intra como intermoleculares y la posible existencia de formas tautoméricas, provocan que las posiciones de las bandas correspondientes a cada vibración N-H puedan desplazarse en el espectro en una importante magnitud, y hacen que en la práctica sea difícil la asignación inequívoca de cada una de las bandas de vibración de tensión N-H, lo que nos impide determinar en qué casos está presente o ausente la banda $\nu(\text{N}(3)\text{-H})$ en los complejos.

En la región de $2600\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ podría aparecer la banda correspondiente a la vibración S-H en el caso de que la tiosemicarbazona actuase en forma *tiol*⁽⁴⁹⁾ y no en su forma *tiona*. Sin embargo, la ausencia de esta banda débil, que es fácilmente reconocible debido a la ausencia de otras bandas en esta zona, nos pone de manifiesto la existencia en estado sólido de la forma tautómera *tiona* $\text{C}=\text{S}$ ^(41,55-57) (Fig. 6.2).

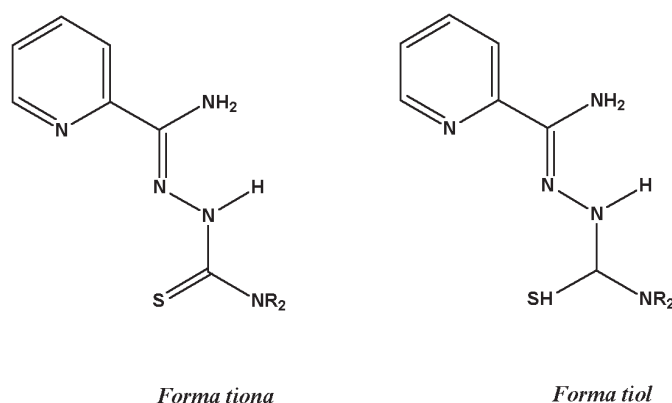


Fig. 6.2

En los ligandos HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E se observa en torno a 1650 cm^{-1} la banda correspondiente al modo de flexión $\delta(\text{N}(5)\text{H}_2)$, que se desplaza a frecuencias mayores en los complejos con el ligando en su forma neutra y a frecuencias menores en los complejos donde la tiosemicarbazona actúa en su forma aniónica.

Para las tiosemicarbazonas disustituidas, la banda $\delta(\text{N}(5)\text{H}_2)$ está en torno a 1670 cm^{-1} . En los complejos metálicos donde el ligando se comporta en su forma neutra esta banda se desplaza a frecuencias ligeramente menores, mientras que si el ligando se comporta en su forma aniónica, el desplazamiento de la banda a frecuencias menores en los complejos es mucho mayor⁽¹¹⁾, del orden de 40 cm^{-1} .

Las bandas $\delta(\text{N}(5)\text{H}_2)$ en los ligandos y complejos son muy intensas, y pueden servir para diferenciar los compuestos en los que el ligando se comporta como aniónico.

En el ligando HPzAm4DH también se observa la aparición de la banda correspondiente al modo de flexión $\delta(\text{N}(4)\text{H}_2)$, situada a 1611 cm^{-1} , una banda fuerte que está ausente en el resto de tiosemicarbazonas. La posición de la banda $\delta(\text{N}(4)\text{H}_2)$ en los complejos derivados de dicho ligando se sitúa a frecuencias mayores que en la tiosemicarbazona libre, aunque a veces es difícil de identificar, pues puede solaparse con otra banda correspondiente a un modo de vibración que debe tener, al menos, cierto carácter $\delta(\text{N}(3)\text{H})$ ^(9-11,36).

La banda debida a $\delta(\text{N}(3)\text{H})$ aparece en torno a $1640\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ en los complejos donde el ligando no se encuentra desprotonado, mientras que desaparece de los espectros de los compuestos donde la tiosemicarbazona se comporta de forma aniónica^(10,11), lo que nos ayuda a diferenciar el distinto comportamiento de las tiosemicarbazonas.

Ejemplos claros de cómo las bandas debidas a los modos que denominaremos genéricamente $\delta(\text{NH})$ nos ayudan a determinar si la tiosemicarbazona actúa como ligando aniónico o neutro son los pares de compuestos: $[\text{Zn}(\text{HPzAm4M})\text{I}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{PzAm4M})\text{I}_2]$, $[\text{Cd}(\text{HPzAm4E})\text{Br}_2]$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $[\text{Cd}(\text{HPzAm4E})\text{I}_2]$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$, $[\text{Cd}(\text{HPzAm4DM})\text{I}_2]$ y $[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$, $[\text{Hg}(\text{HPzAm4DM})\text{I}_2]$ y $[\text{Hg}(\text{PzAm4DM})\text{I}]_n$, $[\text{Hg}(\text{HPzAm4Hexim})\text{I}_2]$ y $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$.

El primer componente de cada par de los citados anteriormente es un sólido pulverulento donde la tiosemicarbazona actúa como ligando neutro, apareciendo dos bandas en la región comprendida entre 1615 y 1675 cm^{-1} . La banda de mayor energía corresponde a $\delta(\text{N}(5)\text{H}_2)$ y la de menor energía a $\delta(\text{N}(3)\text{H})$. El segundo componente de cada par es un complejo cristalino cuya estructura fue resuelta mediante difracción de rayos X, y su espectro muestra sólo una banda en el intervalo 1610-1636 cm^{-1} , que debe corresponder a la banda del modo de flexión $\delta(\text{N}(5)\text{H}_2)$, ya que al comportarse la tiosemicarbazona como ligando aniónico, desaparece el enlace $\text{N}(3)\text{H}$.

Vibración $\nu(\text{CN})$

La identificación de la banda correspondiente a la vibración de tensión $\text{C}(6)\text{-N}(2)$ puede resultar compleja, ya que su intensidad y posición presenta notables variaciones en función de los cambios que se puedan producir en el entorno del grupo $\text{C}=\text{N}$. Además, la presencia del grupo pirazínico, donde existe un buen número de tensiones $\nu(\text{C-C})$ y $\nu(\text{C-N})$, complica más la asignación inequívoca de dicha banda.

De los estudios llevados a cabo sobre la posición de la banda $\nu(\text{C}(6)\text{-N}(2))$ se puede llegar a la conclusión de que, cuando el ligando actúa en su forma neutra, el desplazamiento de la banda en los complejos respecto a la tiosemicarbazona libre debe ser de pequeña magnitud, y más frecuentemente se produce hacia frecuencias menores^(4-16,58-92), aunque no son raros los casos donde dicho desplazamiento se produce a mayores energías^(22,34,39,53), ya que el orden de enlace C-N no cambia de forma significativa con la coordinación, siendo formalmente un doble enlace. Sin embargo, cuando la tiosemicarbazona se comporta como ligando aniónico, la banda correspondiente a $\nu(\text{C}(6)\text{-N}(2))$ se desplaza a frecuencias inferiores respecto al ligando libre en una magnitud apreciable. Cabe también resaltar que en el caso de complejos aniónicos, debe aparecer a energías más altas que la banda correspondiente a la vibración $\nu(\text{C}(6)\text{-N}(2))$ otra banda correspondiente a $\nu(\text{C}(7)\text{-N}(3))$, que se convierte formalmente en un enlace doble en las tiosemicarbazonas aniónicas^(10,11,13).

Partiendo de esta base, asignamos la banda $\nu(\text{C}(6)\text{-N}(2))$ como la que aparece entre 1557 y 1576 cm^{-1} con alta intensidad para HPzAm4DH , HPzAm4M y HPzAm4E , mientras que para las tiosemicarbazonas disustituidas la posición de dicha banda puede corresponder a la se observa en torno a 1570 cm^{-1} como una banda débil. En las tiose-

micarbazonas disustituidas, además, se aprecia la presencia de una banda fuerte entre 1587 y 1602 cm^{-1} y que debe corresponder al modo de vibración de tensión del enlace $\nu(\text{C}(7)\text{-N}(3))$, ya que en los ligandos disustituidos el hidrógeno hidrazínico está sobre el N(2), y el enlace C(7)-N(3) es formalmente un doble enlace.

En los complejos metálicos donde la tiosemicarbazona se comporta como ligando neutro, aparece normalmente una banda fuerte entre 1530 y 1600 cm^{-1} , que debe corresponder a la vibración de tensión del doble enlace formal $\nu(\text{C}(6)\text{-N}(2))$, que se desplaza tanto a frecuencias mayores como menores respecto al ligando libre, aunque las variaciones son de poca magnitud.

En los complejos metálicos donde la tiosemicarbazona actúa como ligando aniónico aparece un mayor número de bandas en la zona comprendida entre 1500 y 1600 cm^{-1} , lo que seguramente es debido a la formación de un doble enlace C(7)-N(3). En estos casos es difícil identificar qué bandas corresponden a las vibraciones $\nu(\text{C}(6)\text{-N}(2))$ y $\nu(\text{C}(7)\text{-N}(3))$, aunque esta última debe ser la que aparezca a frecuencias mayores^(10,11,13), siendo probablemente la banda $\nu(\text{C}(6)\text{-N}(2))$ la que se observa entre 1510 y 1550 cm^{-1} , ya que, al comportarse la tiosemicarbazona como ligando aniónico, aumenta la resonancia electrónica dentro de la molécula y debe disminuir el orden de enlace C(6)-N(2).

Sin embargo, ante la dificultad de asignar inequívocamente la banda $\nu(\text{C}(6)\text{-N}(2))$, se recogen en las tablas las vibraciones $\nu(\text{CN}) + \nu(\text{CC})$ en conjunto.

En el intervalo de 1610 a 1640 cm^{-1} aparece una banda que muchos autores asignan como $\nu(\text{CN}+\text{CC})$, o de combinación de $\delta(\text{NH})$ y $\delta(\text{NH}_2)$ con $\nu(\text{CN})$ ^(27,31,33). Sin embargo, nosotros hemos asignado dicha banda como la correspondiente a $\delta(\text{N}(3)\text{H})$, lo que ya fue discutido anteriormente.

Vibración $\nu(\text{CS})$

Como las tiosemicarbazonas contienen un sistema N-C=S, en su espectro IR aparecen varias bandas debidas a la presencia del grupo tioamida. Dichas bandas pueden tener mayor o menor carácter $\nu(\text{CS})$, ya que dicha vibración se acopla con $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{NH}_2)$ o la vibración de alargamiento N-C-N^(1,46-48,93-99). Las bandas relacionadas con el grupo tioamida pueden presentarse en un intervalo bastante amplio, que abarcaría desde 700 a 1600 cm^{-1} aproximadamente^(98,99). Sin embargo, la asignación de las mismas resulta bastante difícil en la mayor parte de los casos, ya que en esa amplia zona suelen aparecer otras bandas debidas a vibraciones como $\nu(\text{CC})$ y $\nu(\text{CN})$.

De las bandas relacionadas con el grupo tioamida, la que parece tener un mayor carácter CS y menor influencia por combinación con otros grupos es la que se conoce como tioamida IV^(1,98,99), y que suele situarse entre 700 y 900 cm^{-1} , dependiendo de la naturaleza de los grupos unidos a N(2) y N(4). Dicha banda, que se asigna al modo de vibración de tensión $\nu(\text{CS})$, suele desplazarse a frecuencias menores en los complejos

metálicos respecto al ligando libre, debido al debilitamiento del enlace C-S por la coordinación^(6-12,93-110). Dicho desplazamiento suele ser de pequeña magnitud cuando la tiosemicarbazona actúa como ligando neutro, mientras que es mayor cuando la tiosemicarbazona actúa de forma aniónica^(6-8,89-91), pudiendo incluso superar los 100 cm⁻¹ cuando la tiosemicarbazona se comporta como *tiolato*.

En el caso de los ligandos empleados en este Trabajo, la banda tioamida IV aparece entre 846 y 860 cm⁻¹, aunque en la zona comprendida entre 700 y 900 cm⁻¹ se observa la presencia de otras bandas, que podrían corresponder a modos de deformación NH y CH^(20,76,111), lo que hace que la asignación de la banda $\nu(\text{CS})$ sea difícil.

En el caso de los complejos metálicos donde la tiosemicarbazona se comporta en su forma neutra, la posición de dicha banda respecto al ligando libre apenas varía, desplazándose levemente tanto a frecuencias mayores como a menores respecto a la tiosemicarbazona libre. Aunque esto podría ser interpretado como signo de la no coordinación del azufre al átomo metálico^(62,112), nosotros atribuimos este desplazamiento mínimo de la banda $\nu(\text{CS})$ al hecho de que, tal como se aprecia en las estructuras cristalinas de los complejos metálicos donde la tiosemicarbazona actúa en su forma neutra, la distancia de enlace C-S es bastante similar a la encontrada para las tiosemicarbazonas libres, por lo que la coordinación del azufre al átomo metálico parece que no cambia demasiado la naturaleza del enlace C-S en las tiosemicarbazonas neutras coordinadas. Esta interpretación se ve refrendada por lo que se observa en los espectros IR de diversos complejos metálicos cristalinos, en cuya estructura, resuelta por difracción de rayos X, se aprecia la existencia de enlace S-Metal. En dichos espectros, la posición de la banda $\nu(\text{CS})$ es similar a la encontrada para la correspondiente tiosemicarbazona libre, lo que nos hace suponer que para el resto de los complejos no cristalinos donde la tiosemicarbazona actúa como ligando neutro también existe enlace S-M, aunque la banda $\nu(\text{CS})$ no se desplace significativamente respecto al ligando libre.

En el espectro IR de los complejos metálicos donde la tiosemicarbazona actúa en forma aniónica, la banda $\nu(\text{CS})$ se asigna a frecuencias claramente inferiores a las encontradas para las tiosemicarbazonas libres, debido al debilitamiento del enlace C-S con la desprotonación del ligando, al actuar la tiosemicarbazona como *tiolato*. Este desplazamiento a frecuencias menores está dentro del intervalo 57-116 cm⁻¹, lo que, según la bibliografía consultada^(18,34,58,69,70), estaría en el intervalo de valores de desplazamiento esperados en los casos donde la tiosemicarbazona actúa en su forma aniónica, y se puede entender como resultado de la disminución del orden de enlace C-S, que formalmente se transforma en un enlace sencillo, con el consiguiente aumento de la distancia de enlace, hecho que se observa claramente en las estructuras cristalinas resueltas por difracción de rayos X en las que la tiosemicarbazona actúa como ligando aniónico.

Por lo tanto, cabe deducir que cuando la tiosemicarbazona actúa como ligando neutro se comporta como *tiona*, mientras que si actúa como ligando aniónico se comporta como *tiolato*.

Vibración $\nu(\text{N-N})$

En el intervalo 1019-1014 cm^{-1} , aparece en los ligandos sintetizados una banda correspondiente al modo de tensión N-N. Esta banda aparece desplazada a frecuencias mayores en los complejos, tal como sucede en otros compuestos metálicos con tiosemicarbazonas en la bibliografía consultada^(6,8,69,70,113), excepto en algunos casos puntuales con complejos de mercurio(II)⁽⁶⁾. Este desplazamiento a frecuencias mayores de la banda de tensión N-N debe ser consecuencia de la mayor deslocalización de carga e incremento del carácter parcial de doble enlace, lo que parece resultar indicativo de coordinación por el átomo de azufre y por el de nitrógeno azometino.

Cuando se produce la desprotonación del hidrógeno imínico, la deslocalización de carga debe ser más acusada y el carácter π del enlace N-N debe aumentar, por lo que cabría esperar que esta banda experimentase un desplazamiento mayor a energías más altas respecto a los complejos donde el ligando actúa como neutro^(6,69,70,110). Sin embargo, este mayor desplazamiento a frecuencias más altas sólo se observa levemente en los complejos de paladio y platino, donde la banda $\nu(\text{NN})$ aparece a frecuencias algo mayores que en los otros casos.

El hecho de que el desplazamiento a frecuencias mayores de la banda $\nu(\text{NN})$ respecto al ligando libre no varíe demasiado en los complejos donde la tiosemicarbazona se comporta como ligando aniónico respecto a los compuestos donde actúa como ligando neutro se puede entender a la vista de las distancias N-N encontradas en las estructuras cristalinas de diversos complejos metálicos, donde las tiosemicarbazonas actúan en su forma neutra o aniónica, ya que dichas distancias N-N son bastante similares en ambas situaciones.

Vibraciones de la pirazina

Los modos de deformación del anillo pirazínico en el plano, $\rho(\text{ip})$, y fuera del plano, $\rho(\text{op})$, deben estar próximos a 400 y 600 cm^{-1} , respectivamente⁽¹⁴⁻¹⁹⁾.

En torno a 400 cm^{-1} aparecen bandas en las tiosemicarbazonas libres que podrían corresponder a la deformación del anillo pirazínico en el plano, $\rho(\text{ip})$, que deberían desplazarse a frecuencias mayores con la coordinación del ligando al átomo metálico⁽¹⁶⁾. Sin embargo, la presencia de otras bandas en esa zona en los complejos metálicos hace que sea difícil asignar la posición de dicha banda.

Por lo que respecta a la banda correspondiente al modo de deformación del anillo pirazínico fuera del plano, $\rho(\text{op})$, se asigna a frecuencias entre 562 y 601 cm^{-1} en los ligandos libres, estando situada a frecuencias mayores en los complejos metálicos, lo que sería indicativo de la coordinación del ligando al metal a través del nitrógeno pirazínico⁽¹⁴⁻¹⁹⁾. De todas formas, como las bandas $\rho(\text{op})$ de los complejos metálicos son muy débiles y en la zona donde están situadas pueden aparecer otras bandas, a veces resulta difícil la asignación de la banda debida a la presencia de la pirazina. Así, en los complejos obtenidos por reacción de perclorato de Ni(II), no se puede observar la presencia de la banda $\rho(\text{op})$, ya que en torno a 640-625 cm^{-1} aparece la banda $\nu_4(\text{ClO}_4^-)$, que es bastante intensa y oculta la banda debida a la pirazina.

TABLA 6.1: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4DH y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\rho(\text{op})$
HPzAm4DH	3440f						
	3409d,h		1576m				
	3342f	1648f	1535f	1367f	1019f	855f	571m
	3291f	1611f	1516f	1290m			
	3161f						
[Ni(PzAm4DH) ₂] \cdot 2H ₂ O	3410m,h						
	3290f,a	1627f	1526d	1379f	1032m	746m	624d
	3164m		1501m	1313f			
[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂	3435m						
	3373m,h	1676f		1378f			
	3338f	1629f	1562f	1357f	1038f	852m	---
	3281m	1614f		1223m		842d	
	3178f						
[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂ (cristalino)	3301 f,a	1669f		1364f,a			
	1360f,a	1631f	1571f	1311d	1039m	852m	---
				1225f			
[Ni(HPzAm4DH) ₂](NO ₃) ₂ \cdot 2H ₂ O	3309d,a	1680m					
	3173m,a	1611m,a	1566m	1223d	1038d	855d	606d
[Ni(HPzAm4DH) ₂](SO ₄) ₂ \cdot 2H ₂ O \cdot DMSO (cristalino)	3351f			1383f			
	3307m	1681f		1362f			
	3252f	1632d	1569f	1315f	1036f	860d	---
	3152f	1603f		1223m			
[Ni(HPzAm4DH) ₂]Cl ₂ (cristalino)	3414f	1684f		1383f,h			
	3350f	1651d		1361f		865d	
	3314m,h	1637m	1579f	1318m	1034f	854d	609d
	3256f	1603f		1224f			
	3152f						
[Ni(HPzAm4DH)Cl ₂] \cdot 0.25H ₂ O	3365f			1379m			
	3293m	1685f		1359f	1036m	861d	612m
	3192f	1641f	1578f	1235f			
[Ni(HPzAm4DH)Br ₂] \cdot 0.25H ₂ O	3360f						
	3288m,h	1680f		1363f	1050m	859d	591m
	3190f	1642f	1565f	1233m			
	3146m						
[Pd(PzAm4DH)Cl]	3385f			1397m			
	3296f	1637f	1540m	1339m	1049m	750d	602m,a
	3143f		1520f	1213d			

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.2: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4DH y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{op})$
HPzAm4DH	3440f						
	3409d,h		1576m				
	3342f	1648f	1535f	1367f	1019f	855f	571m
	3291f	1611f	1516f	1290m			
	3161f						
[Zn(OAc)(HPzAm4DH)(H ₂ O)](OAc)·H ₂ O (cristalino)	3418m						
	3359m						
	3220f	1644f	1568f,a(1)	1230d	1032d	855d	620d
	3177f						
[Zn(PzAm4DH)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O	3474f						
	3400f		1532d	1390f			
	3326f	1632f	1506f	1321f	1031m	748m	623d
	3197f			1213d			
[Zn(HPzAm4DH)Cl ₂]	3419m						
	3369f						
	3285m	1676f		1367f			
	3228m	1640f	1566f	1307d	1033m	855d	622m
	3207m,h			1228f			
[Zn(HPzAm4DH)Br ₂]	3420m						
	3359f						
	3289m	1678f		1367f			
	3241m	1646f	1566f	1310m	1035m	854d	620m
	3202d			1233m			
	3177d						
[Zn(HPzAm4DH)I ₂]	3417f						
	3359f						
	3287m	1678f		1365f			
	3239m	1645f	1564f	1311m	1034m	866d	619m
	3200d			1232m			
	3176d						
[Cd(PzAm4DH)(OAc)] ₂	3494m						
	3435f						
	3413f						
	3368f						
	3330f	1635f	1513m	1346d	1031m	739d	629d
	3297f			1311m			
	3185m						
	3159m,h						

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.3: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4DH y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\rho(\text{op})$
HPzAm4DH	3440f						
	3409d,h		1576m				
	3342f	1648f	1535f	1367f	1019f	855f	571m
	3291f	1611f	1516f	1290m			
	3161f						
[Cd(HPzAm4DH)Cl ₂]	3380f			1370f			
	3337f			1354f			
	3281m	1686f	1578f	1313d	1032m	854d	622m,a
	3210f	1639f	1571f	1224m			
	3163d						
[Cd(HPzAm4DH)Br ₂]	3366f			1372f			
	3284m	1679f		1312d	1031m	851d	622m
	3237f	1645f	1568f	1224m			
	3212f						
[Cd(HPzAm4DH)Br ₂] \cdot DMSO (cristalino)	3390f			1392f			
	3260d	1699f	1597f	1369f			
	3211f	1630f	1570m	1352f	1031f	865d	603m
	3160m			1316m			
				1222m			
[Cd(HPzAm4DH)I ₂]	3396f			1370f			
	3357f	1675f		1314m	1032m	873d	623m
	3282m	1640f	1562f	1223m			
	3234f						
[Hg(HPzAm4DH)Cl ₂]	3413f						
	3301f	1661m	1597f	1376m	1019m	862d	600d
	3244f	1631f	1562m	1295m			
	3167f		1521m				
[Hg(HPzAm4DH)Br ₂]	3416f		1597f				
	3387m						
	3336f	1661f	1574m	1373m	1019m	862m	637d,a
	3303f	1626f	1554f	1296m			
	3242m	1613f	1541m				
	3184f		1520m				
[Hg(HPzAm4DH)I ₂]	3428f						
	3316f			1372m			
	3293f	1659f	1589f	1295f	1019m	858m	613d
	3248f	1611f	1520f				
	3182m						

a: ancha, d: débil, f: fuerte, b: hombro, m: media

TABLA 6.4: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4M y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{CCC})$
HPzAm4M	3461f 3355m 3310f 3140m	1649f	1557f,a 1509f	1379m 1328d 1255f,a	1018m	860d	562d,a
[Ni(PzAm4M)(OAc)]·H ₂ O	3422f 3271f	1640f	1552f,a	1397f,a 1332d 1287d	1048d	753d	601d
[Ni(HPzAm4M) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	3353m,h 3310f 3171f	1676f 1633d	1571f,a	1397d 1363m 1289m 1225d	1035m	863d	---
[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ ·EtOH	3397d 3299m 3178f,a	1686m 1669m 1638d 1631d	1577f 1548m,h	1290f 1225f	1028f	850d	593d
[Ni(HPzAm4M)Cl ₂]	3318f 3218f,h 3164f	1670f 1631m	1597f 1528d	1398m 1272f 1223d	1037d	861d	639d,a
[Ni(HPzAm4M)Br ₂]	3323m 3253m,h 3173f	1667f 1627m	1594f 1519d	1398m 1379m 1269f 1222m	1035d	857d	638d
[Ni(HPzAm4M) ₂]Br ₂ ·2H ₂ O (cristalino)	3404f 3359d 3284f 3229f	1680f 1632m	1568f 1534f	1390f 1357f 1286f 1223d	1022f	872f	---
[Pd(PzAm4M)Cl]	3401f 3296f 3252f	1632f	1548f 1520f	1391f 1309d 1290f 1227d	1048m	751d	630d

a: ancha, d: débil, f: fuerte, b: hombro, m: media

TABLA 6.5: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4M y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{CCC})$
HPzAm4M	3461f 3355m 3310f 3140m	1649f	1557f,a 1509f	1379m 1328d 1255f,a	1018m	860d	562d,a
[Zn(PzAm4M)(OAc)] ₂	3449m 3338m,h 3283f	1638f	1533f 1508f	1380f 1311f 1282f	1028m	783d	609d,a
[Zn(HPzAm4M)Cl ₂]	3346f 3299m 3199f,a	1667f 1630m	1596f 1529m	1380f 1311d 1276f 1221m	1034m	857m	633d
[Zn(HPzAm4M)Br ₂]	3357m 3297m 3202f	1665f 1627m	1593f 1524f	1377f 1310d 1274f 1221m	1032m	854m	632d
[Zn(HPzAm4M)I ₂]	3365m 3329m 3294m 3217f	1663f 1623m	1589f 1518m	1372m 1307d 1271f 1219m	1030m	852m	634d
[Zn(PzAm4M)I ₂] (cristalino)	3427f 3323f 3283f	1636f	1597d 1564d 1542f 1512f	1391f 1306d 1284m	1033f	783d	606d
[Cd(PzAm4M)(OAc)] ₂ ·3H ₂ O	3447f 3340f 3280f,h	1630f	1541f 1512f	1392f,a 1280d,a	1030m	776d	598d

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.6: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4M y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{op})$
HPzAm4M	3461f			1379m			
	3355m	1649f	1557f,a	1328d	1018m	860d	562d,a
	3310f		1509f	1255f,a			
	3140m						
[Cd(HPzAm4M)Cl ₂]	3355m			1377m			
	3335m	1661f	1591f	1313d	1033m	852m	631d
	3289d	1625m	1528m	1276f			
	3199f			1215d			
[Cd(HPzAm4M)Br ₂]	3366m			1374m			
	3329m	1660f	1587f	1311d	1032d	850d	631d
	3287m	1623m	1525m	1274d			
	3215f			1215d			
[Cd(HPzAm4M)Br ₂]-DMSO (cristalino)	3391f			1385d			
	3327d	1703f	1591f	1361f	1019f	858m	609d
	3285f	1631f	1578m	1307f			
	3201f		1540f				
[Cd(HPzAm4M)I ₂]	3381m			1368f			
	3325m	1657f	1583f	1310d	1030d	848d	631d
	3286m	1621m	1521m	1272f			
	3218f			1212d			
[Hg(HPzAm4M)Cl ₂]	3428m						
	3320m,h			1386m			
	3288m	1659m	1579f,a	1344d,a	1014m,a	861d	605d
	3241m		1520m	1287m			
	3192m,h						

a: ancha, d: débil, f: fuerte, b: hombro, m: media

TABLA 6.7: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4E y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{CCC})$
HPzAm4E	3440f		1574f	1384m			
	3343f	1654f	1538f	1363m	1017m	858m	580m
	3154m,a	1620d	1505f	1321m,a			
				1228f,a			
				1395m			
[Ni(PzAm4E)(OAc)]			1597m	1375f			
	3456m	1620f	1566d	1350m	1051d	798d	614d
	3303f,a		1542f	1324f			
			1518f	1298m			
				1282m			
[Ni(PzAm4E) ₂]	3436m			1384f			
	3413m			1341f			
	3284m	1626f	1505f	1297m	1033d	761d	622d
	3241m			1242f			
	3126d						
[Ni(HPzAm4E) ₂](ClO ₄) ₂ ·1.5H ₂ O				1393f			
	3306m,h	1678f	1567f	1343m	1040m	850d	---
	3168m	1630d		1307d			
				1270m			
[Ni(HPzAm4E) ₂](NO ₃) ₂ ·1/2H ₂ O	3367m,h			1342f			
	3310m,h	1680f	1570f	1308m	1042m	861d	637d,h
	3222f,h	1630d		1276m			
	3183f			1232d,h			
[Ni(HAmPz4E) ₂](SO ₄)·5H ₂ O (cristalino)				1395f			
	3415f,a			1344m			
	3315f	1681f	1569f	1310m	1042f	858d	---
	3220m	1633d		1272f			
	1373f			1233d			
[Ni(HPzAm4E)Cl ₂]·1/2H ₂ O				1392f			
	3311f	1680f	1574f	1346m	1046m	852d	627d
	3154f	1633d	1544m	1302d			
				1271f			
[Ni(HPzAm4E)Br ₂]·1/2H ₂ O				1395f			
	3332f	1679f	1571f	1346m	1045m	851d	619d
	3154f	1631d	1545m	1302m			
		1616d		1265m			
[Pd(PzAm4E)Cl]·1/2H ₂ O				1385m			
	3388d		1556f	1347m	1046m	749d	629d
	3286f,h	1622f	1534m	1304d,h			
	3264f		1514f	1281m			

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.8: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4E y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{CCC})$
HPzAm4E	3440f 3343f 3154m,a	1654f 1620d	1574f 1538f 1505f	1384m 1363m 1321m,a 1228f,a	1017m	858m	580m
[Zn(PzAm4E)(OAc)] ₂	3441m 3315f	1635f	1526m	1343m 1307d 1268d	1031d,a	801d	617d
[Zn(HPzAm4ME)Cl ₂]	3336m 3296m 3255m 3211f 3201f,h	1666f 1625d	1572f 1510d	1395m 1352d 1338d 1311d 1258f	1035d	856d	632d
[Zn(HPzAm4E)Br ₂]	3366d 3331m 3294m 3254m 3215f	1664f 1623d	1577f 1508d	1399f 1335d 1298d 1253f 1215d,h	1034d	854d	642d
[Zn(PzAm4E)I] ₂	3415f 3345f 3299f	1634f	1589d 1559m 1540f 1518m	1394d 1340m 1306d 1274m 1240d,h	1030d	759d	615d
[Cd(PzAm4E)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O	3416f 3304f,a	1634f	1534f,a(1) 1512m	1342m 1310d 1262d,a	1029m	793d	621d

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.9: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4E y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\rho(\text{op})$
HPzAm4E	3440f 3343f 3154m,a	1654f 1620d	1574f 1538f 1505f	1384m 1363m 1321m,a 1228f,a	1017m	858m	580m
[Cd(HPzAm4E)Cl ₂]	3432m 3414m 3353f 3340f 3297m 3236f	1667f 1625d 1610d	1558f 1514f	1384d 1373m 1330d 1272d,h 1247m	1020m	852m	646d
[Cd(HPzAm4E)Br ₂]	3378m 3333m 3289m 3221f	1661f 1624d	1573f 1512m	1398f 1334d 1290d 1258f 1210d	1032d	850d	626d
[Cd(HPzAm4E)Br ₂ ·2DMSO (cristalino)]	3431f 3336f 3282f	1628f	1591d 1559d 1537f 1507f	1393f 1344f 1309d 1282m 1232d	1030m	757d	600d
[Cd(HPzAm4E)I ₂]	3433d 3388m 3324m 3286d 3245d 3218m	1655f 1626m	1566f 1509m	1388f 1332d 1290d 1250f 1206d	1031m	851d	630d
[Cd(HPzAm4E)I ₂ ·2DMSO (cristalino)]	3434f 3356m,h 3323f	1628f	1591d 1561d 1537f 1507f	1384f 1343m 1309d 1294d 1280d 1267d	1029m	757d	615d
[Hg(HPzAm4E)Cl ₂]	3425f 3324d 3287d 3231m 3187d,h	1658m 1620d,h	1598d,h 1573f 1522d	1384d 1377d,h 1335d 1319d 1260m	1017d	858d	617d
[Hg(HPzAm4E)Br ₂]	3424m 3389d 3330m 3293f 3262d,h 3198d,h	1660m	1572f 1511m	1374m 1322m 1257m	1020m	853d	619d

a: ancha, d: débil, f: fuerte, b: hombro, m: media

TABLA 6.10: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4DM y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{CCC})$
HPzAm4DM	3385f			1383f			
	3249m,h		1587f	1357f			
	3210m	1670f	1570d	1313m	1014f	855m	601m,a
	3134m			1293f			
				1252f			
[Ni(HPzAm4DM) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	3372m,a						
	3318d	1671f		1400f			
	3274d	1637d	1564f	1320f	1040m	852d	---
	3243d	1629d		1232m			
	3138d,a						
[Ni(HPzAm4DM) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	3358d,a	1668m		1319f			
	3155m,a	1631d	1562f,a	1231m	1038d	861d	---
[Ni(HPzAm4DM)Cl ₂]	3337f			1400f			
	3296d,h	1667f	1600m	1374m,h			
	3251d	1634m	1567f	1324f	1040m	859d	606d
	3172f			1312m,h			
				1237m			
[Ni(HPzAm4DM)Br]Br	3448d			1403f			
	3345f			1374m,h			
	3302m	1668f	1608m	1321f			
	3240d	1634f	1566f	1264d	1058d	851d	615d
	3214d		1549m,h	1241d			
	3158f			1211d			
[Pd(PzAm4DM)Cl]			1588d	1380f			
	3427f		1566d	1303d			
	3321f	1630f	1540f	1263m	1041d	756d	617d
			1521m				

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.11: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4DM y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{CCC})$
HPzAm4DM	3385f			1383f			
	3249m,h		1587f	1357f			
	3210m	1670f	1570d	1313m	1014f	855m	601m,a
	3134m			1293f			
				1252f			
[Zn(PzAm4DM)(OAc)] ₂ ·EtOH				1378f			
	3441m		1530d	1362f			
	3339f	1638f	1510m	1313m	1032m	756d	618d
				1306f			
				1267m			
[Zn(HPzAm4DM)Cl ₂]	3366m						
	3338m,h			1399f			
	3297d	1666f	1563f	1322f	1040m	857d	631d
	3255d	1626d		1233m			
	3212f						
[Zn(HPzAm4DM)Br ₂]	3379m						
	3336m			1400f			
	3298m	1665f	1563f	1318f	1040m	858m	630d
	3257m	1626d		1231f			
	3217f						
[Zn(HPzAm4DM)I ₂]	3396m						
	3324d			1402f			
	3289d	1665f	1564f	1319f	1035m	849m	627d
	3250d	1620d		1228f			
	3213f						
[Cd(PzAm4DM)(OAc)] ₂	3434f		1533f	1382f			
	3320f	1628f	1513f	1311d	1030m	760d	620d
				1265m			

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.12: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4DM y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\rho(\text{op})$
HPzAm4DM	3385f			1383f			
	3249m,h			1357f			
	3210m	1670f	1587f 1570d	1313m	1014f	855m	601m,a
	3134m			1293f			
				1252f			
[Cd(HPzAm4DM)Cl ₂]	3377m						
	3331m			1395f			
	3286d	1659f		1322f	1037m	855m,a	628d
	3244d	1621d	1557f	1232f			
	3213f						
[Cd(HPzAm4DM)Br ₂]	3385f						
	3229f			1392f			
	3288f	1657f	1555f	1319f	1033m	849m	625d
	3247m	1621m		1228f			
	3218f						
[Cd(HPzAm4DM)I ₂]	3361m,h						
	3324f	1655f	1575d	1390f			
	3278m	1616d	1548f	1324f	1034m	850d	623d
	3206f			1232m			
[Cd(HPzAm4DM)I _n (cristalino)]			1585d	1383f			
	3463f		1564d	1361f			
	3346f	1632f	1532f	1306m	1032f	757d	615d
			1515f	1263d			
[Hg(HPzAm4DM)Cl ₂]	3371m						
	3334f						
	3293m	1661f	1560f	1329f	1027m	849m	622d
	3248d,h	1624m		1235f			
	3210f						
[Hg(HPzAm4DM)Br ₂]	3415f			1387f			
	3303f	1671d		1347f			
	3242d,h	1637f	1569f	1300d	1018m	845d	629d
	3218m			1243d			
[Hg(HPzAm4DM)I ₂]				1385f			
	3420f			1346f			
	3310f	1672m	1565f	1299d	1018f	861d	621d
	3238m	1633f		1256d			
				1241d			
[Hg(PzAm4DM)I _n (cristalino)]				1364f			
	3457f	1621f	1571d	1305d	1027m	754d	599d
	3344f		1511f	1264d			

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.13: Frecuencias IR más significativas (cm^{-1}) en HPzAm4Pip y los complejos de los metales del grupo 1

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{CCC})$
HPzAm4Pip				1377f			
	3369f			1355f			
	3276f		1598f	1308f			
	3248f	1673f	1570d	1292m	1018m	846m	590d
	3158d			1281m			
				1247f			
				1217m			
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		1669f		1309f			
	3178f,a(1)	1635d	1549f	1278d	1039d	858d	---
		1628d		1265d			
				1218m			
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$				1310f			
	3368f,a(1)	1671f	1545f	1280d	1038d	857d	628d
		1634d		1264d			
				1218d			
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Cl}]\text{Cl}$				1385d			
	3431f,a(1)	1668f	1579f	1357d			
	3188f	1633m	1538d	1324f	1050d	856d	613d
				1283d			
				1257m			
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}]\text{Br}$	3339d			1356d			
	3290d	1664f	1579f	1322f	1050d	857d	613d
	3213d	1626d	1530d	1262m			
	3184d			1219d			
$[\text{Pd}(\text{PzAm4Pip})\text{Cl}]\text{Cl}$	3439f,a			1383f			
	3300f	1628f	1517f	1279d	1046m	750d	608d
	3185d			1249f			

(1): solapadas con el OH del H_2O

a: ancha, d: débil, f: fuerte, b: hombro, m: media

TABLA 6.14: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4Pip y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{CCC})$
HPzAm4Pip	3369f			1355f			
	3276f		1598f	1308f			
	3248f	1673f	1570d	1292m	1018m	846m	590d
	3158d			1281m			
				1247f			
				1217m			
[Zn(PzAm4Pip)(OAc)] ₂				1379m			
	3442m,a		1564f,h	1336f			
	3342m	1631f	1530d	1288d	1030m	747d	638d
	3310m			1247f			
				1231f			
[Zn(HPzAm4Pip)Cl ₂]	3378m			1396m			
	3336m			1355d			
	3298m	1664f	1544f	1308f	1036d	854m	---
	3253d	1624d		1251f			
	3216f			1219m			
[Zn(HPzAm4Pip)Br ₂]	3379m			1396m			
	3334m			1355d			
	3298m	1664f	1543f	1307f	1036m	854m	620d
	3254d	1624d		1251f			
	3217f			1218m			
[Cd(PzAm4Pip)(OAc)] ₂				1381m			
				1349f			
	3454f		1527f	1338f			
	3349f	1627f	1507f	1277d	1030m	759d	621d
				1246m			
				1226m			

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.15: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4Pip y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\rho(\text{op})$
HPzAm4Pip				1377f			
	3369f			1355f			
	3276f		1598f	1308f			
	3248f	1673f	1570d	1292m	1018m	846m	590d
	3158d			1281m			
				1247f			
				1217m			
[Cd(HPzAm4Pip)Cl ₂]	3390f			1395m			
	3336f			1353d			
	3292m	1660f	1541f	1307f	1034m	852d	---
	3247m,h	1622d		1251f			
	3221f			1214d			
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂]	3390f			1396m			
	3335f			1352d			
	3291m	1659f	1540f	1307f	1033m	851d	619d
	3247m	1621m		1278d			
	3222f			1250f			
				1214m			
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂]	3434d			1396m			
	3391f			1350d			
	3324f	1654f	1573d	1305f	1031m	851m	625d
	3287f	1616m	1534f	1278m,h			
	3244m			1247f			
	3215f			1211m			
[Hg(HPzAm4Pip)Cl ₂]	3439d,h			1396m			
	3381m			1352d			
	3338f	1663f	1547f	1319f	1028m	852m	615d
	3296m	1624m		1280d			
	3220f			1251d			
[Hg(HPzAm4Pip)Br ₂]				1396m			
	3442d,h			1337m,h			
	3391m			1317f			
	3337f	1658f	1542f	1312f	1026m	857m	625d
	3290m	1619m		1280d			
	3246m,h			1249f			
	3222m			1225d			
[Hg(HPzAm4Pip)I ₂]				1212d			
	3447d,h			1393d			
	3415m			1336f			
	3341d	1679f	1588m	1313m,h			
	3300f	1610m	1565m	1281d,h	1015d	854m	624d
	3168d			1261d			
	3147d			1247f			
				1223d			

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.16: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4Hexim y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{CCC})$
HPzAm4Hexim	3414m 3288m 3161d		1602f 1574d 1568h	1310f 1282f 1267m 1238m,h	1017m	854d	597d
[Ni(HPzAm4Hexim)₂](ClO₄)₂·H₂O	3342d 3292d 3137f,a	1666f 1627m	1547f	1399d 1360d 1320f 1278d 1258d 1238d	1038m	860m	---
[Ni(HPzAm4Hexim)₂](NO₃)₂·2H₂O	3404f,a(1) 3142f,a	1667f 1635m	1547f	1319f 1284d 1279d 1256d 1236d	1039d	862d	642d
[Ni(HPzAm4Hexim)Cl₂]	3404m 3309f 3196d 3180d	1659f 1636f	1578d 1533f 1518m	1387m 1351m 1326f 1297m 1273d	1040d	854d	618d
[Pd(PzAm4Hexim)Cl]	3419m 3297f 3242d,h 3181d	1630f	1529m,h 1515f	1383f 1356f,a 1293m 1270a	1045m	756d	610d

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.17: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4Hexim y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\alpha(\text{CCC})$
HPzAm4Hexim	3414m 3288m 3161d		1602f 1574d 1568h	1310f 1282f 1267m 1238m,h	1017m	854d	597d
[Zn(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂	3427f 3315f	1629f	1531d	1343f,a 1293m 1268m 1244d	1029d	761d	616d
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	3394m 3333m 3296d,h 3249d,h 3196f	1666f 1625d	1539f	1396m 1350d,h 1324f 1276d 1259d 1237d	1036m	861m	644d
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]	3379m 3329m 3293m 3251m 3213f	1662f 1620d	1580d 1533f	1349d 1320f 1273d 1262d 1230d	1037m	855d	639d
[Zn(HPzAm4Hexim)I ₂]	3384m 3321m 3291m 3250m 3210f	1660f 1617d	1531f	1349m 1316f 1273d 1259d 1230d	1034m	853d	638d
[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂ ·H ₂ O	3431f 3308f 3240d,h 3170d 3143d	1629f	1566f,a 1526m	1383m 1384f 1349f 1310d 1292d 1263d	1030d	760d	623d

a: ancha, d: débil, f: fuerte, h: hombro, m: media

TABLA 6.18: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4Hexim y los complejos de los metales del grupo 10

	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{CS})+\nu(\text{CC})$	$\nu(\text{NN})$	$\nu(\text{CS})$	$\rho(\text{op})$
HPzAm4Hexim	3414m 3288m 3161d		1602f 1574d 1568h	1310f 1282f 1267m 1238m,h	1017m	854d	597d
[Cd(HPzAm4Hexim)Cl₂]	3389f 3330f 3288m 3243m,h 3216f	1661f 1621d	1537f	1395m 1357d 1327f 1274d 1258d 1237d	1034m	860d	640d
[Cd(HPzAm4Hexim)Br₂]	3387d,h 3327m 3287d 3241d,h 3216f	1656f 1622m	1536f	1396d 1360d,h 1323f 1275d 1259d 1236d	1032d	860d	642d
[Cd(HPzAm4Hexim)I₂]	3395m 3329f 3291m,h 3247d 3220m	1656f 1618m	1572d 1535f	1397m 1358d 1320f 1275d 1259d 1234d	1031m	854m	634d
[Hg(HPzAm4Hexim)Cl₂]	3392f 3320m 3283m 3235m,h 3204f	1659f 1616m	1540f	1392d 1337f 1308d,h 1271d 1240d,h	1026d	858m	638d
[Hg(HPzAm4Hexim)Br₂]	3400f 3330f 3289f 3245m 3218m 3186m	1657f 1613m	1531f	1396m 1363m 1318f 1268m 1239d,h	1022m	858f	623d
[Hg(HPzAm4Hexim)I₂]	3458f 3350f 3333m,h 3144d	1671f 1632d	1605d 1588d 1565m	1367d,h 1350m,h 1328f,a 1269d 1241d	1015m	858m	642d
[Hg(PzAm4Hexim)I]_n (cristalino)	3437f 3281f	1610f	1571f 1558f 1501f	1392m 1371m 1352f 1297m 1272f 1262m	1018m	762d	618d

a: ancha, d: débil, f: fuerte, b: hombro, m: media

Vibraciones del grupo CH_3COO^-

El ion carboxilato puede coordinarse al metal de distintas formas; como ligando uni-dentado (*I*), ligando quelato (*II*), bidentado puente en una configuración *syn-syn* (*IIIa*), *syn-anti* (*IIIb*) o *anti-anti* (*IIIc*), como ligando puente monoatómico solo (*IVa*) o con otro puente adicional (*IVb*) o en una disposición de puente y quelato (*IVc* y *IVd*)⁽¹¹⁴⁾ (Fig. 6.3):

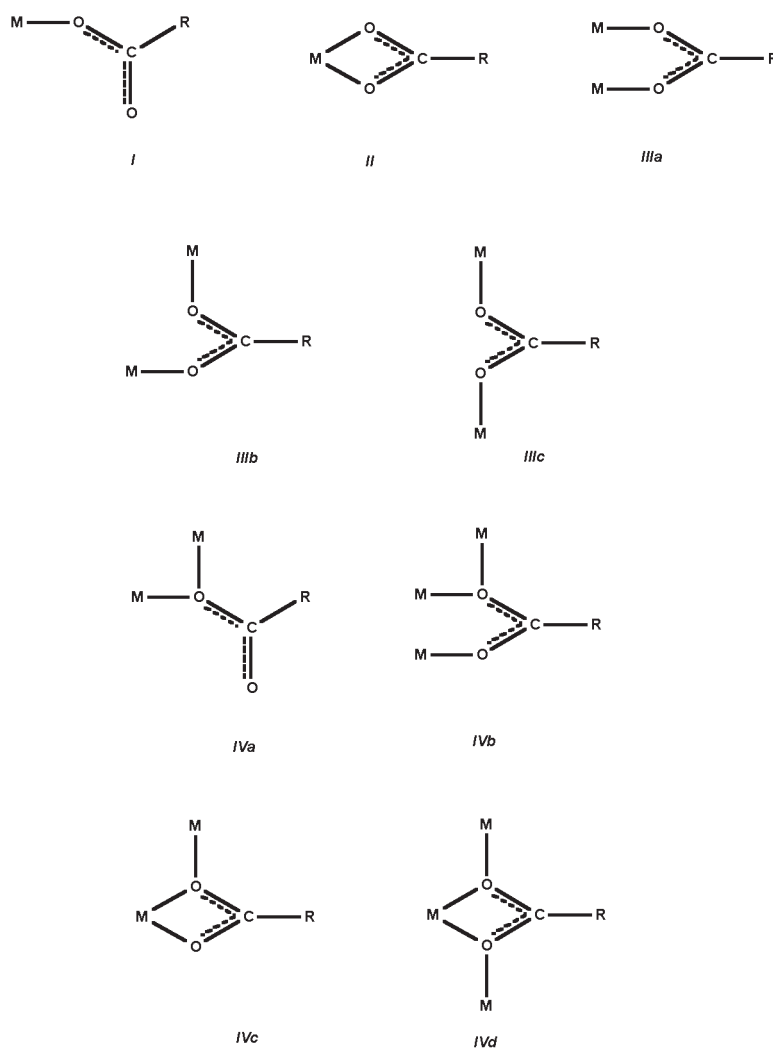


Fig. 6.3

Deacon y Phillips⁽¹¹⁴⁾ hicieron muchos estudios de espectros de infrarrojo con acetatos, basándose en la diferencia de las posiciones (Δ) de las bandas correspondientes a los modos de tensión asimétrica ($\nu_a(\text{CO}_2^-)$) y simétrica ($\nu_s(\text{CO}_2^-)$) del grupo acetato en compuestos de los que se conocía su estructura cristalina, llegando a las siguientes conclusiones:

1. Cuando el grupo acetato actúa como contraion, la diferencia de las posiciones de las bandas que corresponden a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica se sitúa entre 164 y 171 cm^{-1} .
2. Complejos con acetatos unidentados poseen valores de $\Delta[\nu_a(\text{CO}_2^-)-\nu_s(\text{CO}_2^-)]$ mucho mayores que los complejos iónicos, normalmente por encima de 200 cm^{-1} .
3. En los complejos que presentan bandas correspondientes a grupos acetato con Δ menores de 150 cm^{-1} , el grupo acetato debe comportarse como ligando quelato o como bidentado puente, aunque virtualmente todos los complejos con Δ entre 150 y 200 cm^{-1} deben contener acetatos de estos dos tipos.
4. Los valores de Δ para complejos con acetatos puente suelen ser mayores que los complejos con acetatos bidentado quelato y se acercan a los valores de los iónicos.

Sin embargo, en ocasiones resulta difícil identificar las bandas que corresponden a las vibraciones de tensión simétrica y asimétrica del grupo acetato, por situarse en una región donde también pueden estar presentes vibraciones $\delta(\text{NH})$, $\nu(\text{CN})$ o $\nu(\text{CC})$.

En los complejos que contienen algún grupo acetato hemos tratado de determinar cuál puede ser el modo de coordinación de los mismos basándonos en la posición de las bandas $\nu_a(\text{CO}_2^-)$ y $\nu_s(\text{CO}_2^-)$, tomando como referencia diversos estudios realizados anteriormente (6-8,114-123).

Para los complejos con $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, las posiciones de las bandas correspondientes a los modos de tensión asimétrico y simétrico del grupo acetato se recogen en la Tabla 6.19.

TABLA 6.19: Frecuencias IR más significativas (cm^{-1}) del grupo acetato para los compuestos de níquel

	$\nu_a(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Ni}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	1640f	1397f	243
$[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{OAc})]$	1649f	1375f	274

Los valores de $\Delta[\nu_a(\text{CO}_2^-)-\nu_s(\text{CO}_2^-)]$ son mucho mayores que los encontrados para los acetatos libres, y concuerdan con una coordinación de ligando acetato monodentado para este tipo de complejos(83,114-117,123).

La asignación de las bandas del grupo acetato para los complejos de cinc y cadmio es complicada, pudiendo surgir varias posibilidades de coordinación:

1. Dos grupos acetatos anisobidentados(7,8,28).
2. Dos grupos acetatos monodentados puente.
3. Un grupo acetato anisobidentado y un grupo acetato monodentado puente(6).

En el espectro IR del compuesto cristalino $[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$, que presenta un acetato monodentado y otro que actúa como contraion, aparecen las

bandas correspondientes a los modos de tensión asimétricos $\nu_a(\text{COO}^-)$ a 1711 y 1568 cm^{-1} respectivamente, mientras que la banda correspondiente a la vibración de tensión simétrica $\nu_s(\text{COO}^-)$ aparece a 1417 cm^{-1} en ambos casos. Así pues, los valores de $\Delta[\nu_a(\text{CO}_2^-)-\nu_s(\text{CO}_2^-)]$ de 294 cm^{-1} para el acetato monodentado y 151 cm^{-1} para el acetato iónico, concuerdan con los valores esperados para ambas situaciones.

En el caso de los complejos no cristalinos con acetatos de Zn(II) y Cd(II), la separación de las bandas asimétrica y simétrica se sitúa en el intervalo 131-194 cm^{-1} , y podría corresponder a situaciones donde ambos grupos acetato de los compuestos actuaran como bidentado puente^(7,8,28,114-117). Cabe destacar, además, que en el complejo $[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})(\text{OAc})]_2$, la presencia de una banda a 1678 cm^{-1} , que puede ser debida a $\nu_a(\text{COO}^-)$, sugeriría la existencia de un grupo acetato actuando como ligando monodentado puente^(6,28,120).

Sin embargo, al no poder disponer de las estructuras cristalinas de los compuestos, no podemos alcanzar conclusiones definitivas partiendo únicamente de los datos del espectro IR medio.

La poca resolución de estas bandas, sobre todo en el caso de que existan dos tipos de acetatos, junto con la existencia de otras bandas en esta zona, complica su asignación, por lo que es muy difícil determinar con exactitud cuál es el modo de coordinación de los acetatos mediante esta técnica.

Las bandas que han sido propuestas para los complejos con acetatos de cinc y cadmio se muestran en la Tabla 6.20.

TABLA 6.20: Frecuencias IR más significativas (cm^{-1}) del grupo acetato para los compuestos de níquel

	$\nu_a(\text{COO}^-)$	$\nu_s(\text{COO}^-)$	$\Delta(\text{cm}^{-1})$
$[\text{Zn}(\text{PzAm4DH})(\text{OAc})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1570f	1421f	149
$[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cristalino)	1711m	1417f	294
	1568f,a	1417f	151
$[\text{Zn}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})]_2$	1574f	1380f	194
$[\text{Zn}(\text{PzAm4E})(\text{OAc})]_2$	1572f	1417f	155
$[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{OAc})]_2 \cdot \text{EtOH}$	1564f	1378f	186
$[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})(\text{OAc})]_2$	1678m	1418f	260
	1574f	1418f	156
$[\text{Zn}(\text{PzAm4Hexim})(\text{OAc})]_2$	1574f	1414f	160
$[\text{Cd}(\text{PzAm4DH})(\text{OAc})]_2$	1559f	1414f	145
$[\text{Cd}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1567f	1392f	175
$[\text{Cd}(\text{PzAm4E})(\text{OAc})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1543f,a	1412f	131
$[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})(\text{OAc})]_2$	1566f,a	1382f	184
$[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})(\text{OAc})]_2$	1568f	1414f	154
$[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{OAc})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1566f	1411f	155

Vibraciones del grupo ClO_4^-

Este anión puede coordinar de las siguientes formas⁽¹²⁴⁾ (Fig. 6.4):

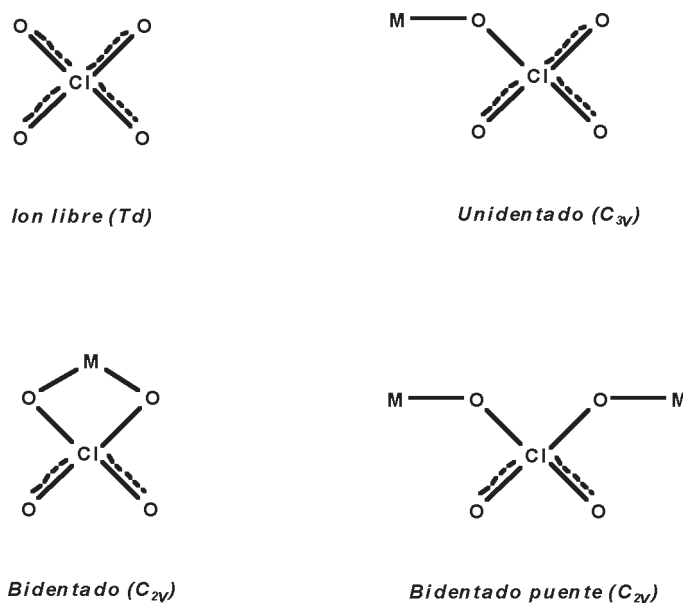


Fig. 6.4

El ion perclorato puede coordinar como unidentado, como bidentado quelato o bidentado puente^(115,123-132), aunque en la mayoría de los casos se encuentra como contraion debido a su naturaleza poco coordinante.

El ion perclorato libre tiene una geometría tetraédrica y pertenece al grupo puntual T_d , teniendo nueve grados de libertad distribuidos entre cuatro modos normales de vibración. La asignación de estos modos de vibración⁽¹²⁴⁾ se muestra en la Tabla 6.4.

En general, las frecuencias correspondientes a los modos de vibración triplemente degenerados ν_3 y ν_4 son las que se observan en el infrarrojo de los percloratos iónicos^(3,126-130), donde ν_3 es una banda muy ancha con un máximo poco definido en torno a 1100 cm^{-1} y que está ocasionalmente desdoblada, mientras que ν_4 se suele situar en torno a 630 cm^{-1} y también puede desdoblarse. A veces se observa una banda ν_1 , que está teóricamente prohibida en el infrarrojo, como una banda débil en torno a 930 cm^{-1} , ya que puede llegar a ser débilmente permitida debido a la distorsión del ion a una simetría menor. La aparición de la banda ν_1 y el desdoblamiento de ν_3 y ν_4 de los percloratos iónicos pueden deberse a una ligera disminución de la simetría por enlaces de hidrógeno^(34,44,60,132).

Cuando el grupo perclorato se comporta como ligando monodentado o bidentado, su simetría desciende a C_{3v} y C_{2v} respectivamente, lo que ocasiona el desdoblamiento de algunos modos de vibración y la aparición de más bandas activas en IR (Tabla 6.21)^(95,115,124,131).

Tabla 6.21: Vibraciones del grupo ClO_4^- en función de la simetría

Estado de ClO_4^-	Simetría	ν_2	ν_6	ν_1	ν_4	ν_3	ν_5
$-\text{O}^*-\text{ClO}_3$	C_{3v}	$A_1(\text{I,R})$	$E(\text{I,R})$	$A(\text{I,R})$	$E(\text{I,R})$	$A(\text{I,R})$	$A(\text{I,R})$
		Tensión ClO	rocking	Tensión s. ClO_3	Flexión a. ClO^*	Flexión s. ClO_3	Flexión a. ClO_3
ClO_4	T_d	ν_1	ν_2		ν_3		ν_4
		$A(\text{R})$	$E(\text{R})$		$F_2(\text{I,R})$		$F_2(\text{I,R})$
		Tensión s.	Flexión s.		Tensión s.		Flexión a.
$-\text{O}^*-\text{ClO}_2$	C_{2v}	ν_2	ν_4	ν_5	ν_1	ν_6	ν_8
		$A_1(\text{I,R})$	$A_1(\text{I,R})$	$A_2(\text{R})$	$A_1(\text{I,R})$	$B_1(\text{I,R})$	$B_2(\text{I,R})$
		Cl-O_2^*	ClO_2^*	Torsión	ClO_2	Cl-O_2	ClO_2^*
		Tensión s.	Flexión s.		Tensión s.	Tensión a.	Flexión s.
							Rocking
							Rocking

A y B, no degenerado. E, doblemente degenerado. F, triplemente degenerado.

I, activo en IR. R, activo en Raman.

s, simétrica. a, antisimétrica. O, referente al átomo que coordina*

Las bandas asignadas para los complejos sintetizados por reacción con $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ se muestran en la Tabla 6.22.

TABLA 6.22: Frecuencias IR más significativas (cm^{-1}) del grupo perclorato en los complejos indicados

	$\nu_1(\text{ClO}_4^-)$	$\nu_3(\text{ClO}_4^-)$	$\nu_4(\text{ClO}_4^-)$
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{ClO}_4)_2$	931d	1144-1092f	627f
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{ClO}_4)_2$ (cristalino)	929d	1145-1088f	628f
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	932d,h	1141-1088f	636f
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	928d	1142-1088f	630m
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	—	1142-1088	628f
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	941d	1144-1090f	636f
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	941d	1143-1090f	628f
			636f

f: fuerte m: media

Los valores obtenidos para estos complejos corroboran la presencia de percloratos como contraiones^(3,12,126-130). Además, por comparación del espectro IR del complejo cristalino $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{ClO}_4)_2$, que presenta dos iones perclorato aislados en su estructura, con los espectros de los demás complejos pulverulentos, se observa que la posición de las bandas es casi idéntica, por lo que cabe suponer que poseen la misma estructura.

Vibraciones del grupo NO_3^-

El grupo nitrato es muy versátil debido a sus distintos modos de coordinación aunque mediante estudios estructurales se han encontrado cuatro tipos de nitratos coordinados: bidentado simétrico, bidentado asimétrico, unidentado y puente^(115,133-141).

Cuando el nitrato se coordina al metal a través de uno o dos átomos de oxígeno, su simetría pasa de D_{3h} a C_{2v} ⁽¹³⁹⁾, lo que provoca la aparición de más bandas activas en IR⁽¹³⁴⁻¹³⁹⁾.

Cuando el nitrato actúa como contraion (simetría D_{3h}) muestra tres bandas correspondientes a los modos de vibración: ν_2 (deformación fuera del plano), ν_3 (tensión asimétrica NO_2 doblemente degenerada), ν_4 (flexión en el plano doblemente degenerada)⁽¹³⁹⁾. La banda correspondiente a ν_1 (tensión simétrica) es normalmente inactiva, pero a veces llega a ser débilmente activa debido a distintas interacciones^(138,139). Por lo tanto, las vibraciones activas que cabría esperar para el nitrato iónico serían:

<i>Modo de Vibración</i>	<i>Rango de frecuencias (cm^{-1})</i>
Tensión asimétrica NO_2 (ν_3)	1400-1340
Deformación fuera del plano NO_2 (ν_2)	840-810
Deformación en el plano (ν_4)	720-700

Cuando el nitrato se coordina al ion metálico, suele aparecer un mayor número de bandas por desdoblamiento de los modos de vibración citados anteriormente y porque los modos de vibración ν_1 , ν_5 y ν_6 se vuelven activos en IR⁽¹³⁴⁻¹³⁹⁾. Una característica a destacar que permite diferenciar los complejos donde el nitrato se coordina al metal respecto a los compuestos donde el nitrato actúa como contraion es el hecho de que, con la coordinación, la banda ν_3 se debilita y se desdobra⁽¹³⁵⁻¹³⁹⁾.

Otra forma que se ha utilizado para diferenciar los nitratos iónicos de los coordinados y estos últimos entre sí es la posición y desdoblamiento de la banda de combinación $\nu_1+\nu_4$, que suele aparecer en torno a 1750 cm^{-1} en compuestos con nitrato iónico y que se desdobra cuando el nitrato está coordinado^(136,139).

Normalmente la banda que mejor se observa es la de tensión asimétrica (ν_3), que suele ser muy intensa, mientras que las demás suelen ser más débiles y están en zonas donde aparecen otras bandas que se pueden confundir con las debidas al nitrato.

La banda correspondiente al modo de vibración ν_3 del nitrato se recoge en la Tabla 6.23, y su posición es la misma para todos los complejos, apareciendo a 1384 cm^{-1} como una banda muy intensa. La posición de la banda, así como su gran intensidad y el hecho de que no esté desdoblada nos indican que el nitrato debe comportarse como ion libre^(47,115,134-139) en los complejos metálicos, lo que concuerda con los datos obtenidos con otras técnicas.

TABLA 6.23: Frecuencias IR más significativas (cm^{-1}) del grupo NO_3^- en los complejos que se indican

	$\nu_3(\text{NO}_3^-)$	$\nu_2(\text{NO}_3^-)$
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1384f	–
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH}$	1384f	–
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	1384f	840d
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1384f	840d
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	1384f	–
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1384f	–

d: débil f: fuerte

Vibraciones del grupo SO_4^{2-}

En dos de los complejos cristalinos obtenidos donde se produjo la oxidación del S de la tiosemicarbazona a sulfato se ha podido registrar su espectro IR, donde se aprecian las bandas correspondientes al ion libre.

El grupo sulfato, cuando se comporta como contraion presenta una geometría tetraédrica, con dos bandas activas en IR, ν_3 y ν_4 ⁽¹¹⁵⁾. La banda ν_3 , que es muy intensa, se sitúa en el ion libre en 1104 cm^{-1} , y la ν_4 a 613 cm^{-1} , siendo esta última fuerte.

En la Tabla 6.24 se aprecian las bandas correspondientes al ion sulfato:

TABLA 6.24: Frecuencias IR más significativas (cm^{-1}) del grupo SO_4^{2-} en los complejos que se indican

	$\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$	$\nu_4(\text{SO}_4^{2-})$
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ (cristalino)	1122f	619f
$[\text{Ni}(\text{HAmPz4E})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (cristalino)	1119f	620f

f: fuerte

6.2. IR Lejano

Las bandas que aparecen en esta región corresponden a algunos modos de deformación de los ligandos y complejos y a los modos de tensión de las uniones metal-ligando. Esto hace difícil establecer una asignación rigurosa para todos ellos, por lo que nos centraremos solamente en los modos de tensión metal-ligando más significativos.

En las Tablas 6.25 a 6.30 se recogen las frecuencias más significativas observadas en esta región y su asignación.

La asignación de las bandas más relevantes se ha realizado a cabo teniendo en cuenta el estudio con otras tiosemicarbazonas recogidas en la bibliografía y en este Departamento^(3-13,34-39,140-148).

Las bandas más características en esta zona son las correspondientes a los enlaces metal-halógeno, metal-nitrógeno azometino (M-N), metal nitrógeno-pirazínico (M-N_{Pz}), metal-azufre y, en algunos casos, metal-oxígeno del grupo acetato.

En la región 475-280 cm⁻¹ se observan las bandas M-N y M-S^(6-8,69-73,142), además de las bandas M-O para los complejos con acetato coordinado al metal^(3,6,12,142). La vibración de tensión M-N se asigna como la de más alta energía que aparece en este intervalo, siempre a mayor frecuencia que la M-S, y también que la M-O en complejos con acetato, basándonos en datos bibliográficos de complejos de tiosemicarbazonas con acetatos de níquel, cinc y cadmio^(6,12,112,142). La asignación a veces es bastante difícil debido a la existencia de varias bandas próximas en el mismo intervalo, como algunas vibraciones metal-halógeno^(4-13,69-72,142-148) y la vibración de deformación en el plano, $\rho(ip)$, del anillo pirazínico⁽¹⁶⁾, que debe situarse en torno a 400 cm⁻¹ y puede solaparse con las vibraciones M-N y M-O.

Las bandas M-N pirazínico (M-N_{Pz}) se asignan en la región 272-240 cm⁻¹ según es de esperar según los datos bibliográficos^(14,15,17,18), aunque en muchas ocasiones no son observadas por ser mucho más débiles que las metal-halógeno y coincidir en la misma zona.

Para la asignación de las bandas metal-halógeno debemos tener en cuenta que, en general, aparecen a frecuencias inferiores a 325 cm⁻¹ y también los factores que afectan a su posición en el espectro⁽¹⁴⁴⁻¹⁴⁷⁾, como son los siguientes:

- Número de coordinación del metal: un aumento en el índice de coordinación provoca una disminución de la frecuencia.
- Masa del metal: al aumentar ésta hay un desplazamiento a frecuencias menores.
- Masa del halógeno: al aumentar la masa del halógeno tiende a disminuir la energía de la vibración.

De lo anterior se deduce que un factor muy importante a la hora de asignar las vibraciones de tensión metal-halógeno es su dependencia con la masa del halógeno. Así, Clark

y colaboradores⁽¹⁴⁵⁻¹⁴⁷⁾ han encontrado que para cloro-, bromo-, e iodo-complejos análogos de metales de la primera serie de transición, incluyendo el cinc, la relación $\nu(\text{MBr})/\nu(\text{MCl})$ está comprendida entre 0.65-0.85 y la $\nu(\text{MI})/\nu(\text{MCl})$ se sitúa en torno a 0.64⁽¹⁴⁷⁾. Este criterio se ha extendido para la asignación de bandas metal-halógeno en los complejos de cadmio(II) y mercurio(II)^(5-11,115,142), y ha sido muy importante a la hora de poder realizar la identificación y asignación de dichas bandas.

Los cocientes calculados para las relaciones $\nu(\text{MBr})/\nu(\text{MCl})$ y $\nu(\text{MI})/\nu(\text{MCl})$ para los distintos complejos con los haluros de cinc, cadmio y mercurio se encuentran también recogidos en las Tablas 6.25 a 6.30, y los valores de los cocientes obtenidos son concordantes con los establecidos en la bibliografía^(5-11,115,142).

Por otra parte, en los complejos con dos átomos de halógeno coordinando al átomo metálico, suelen aparecer dos bandas de tensión M-X (la simétrica y la asimétrica), mientras que cuando sólo se coordina un átomo de halógeno al centro metálico existe única banda de tensión.

TABLA 6.25: Frecuencias IR más significativas (cm^{-1}) en HPzAm4DH y sus complejos de metales de los grupos 10 y 12

	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-N}_{\text{pz}})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-Br})/\nu(\text{M-Cl})$	$\nu(\text{M-I})/\nu(\text{M-Cl})$
$[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	427f	340d	266m			
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{ClO}_4)_2$	448f,a	339d	268d			
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	469f	349m	265d			
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{SO}_4)_2$	424f	294f	–			
$\cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ (cristalino)						
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2]\text{Cl}_2$ (cristalino)	429f	323f	–			
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	464f	355m	–	333d, 279f		
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	464f	358m	–	268m, 229f	0.81	
$[\text{Pd}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]$	467m	355d	258d	303m		
$[\text{Pt}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	465f	395d	–	298f		
$[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cristalino)	467f	325d	254d	427d		
$[\text{Zn}(\text{PzAm4DH})(\text{OAc})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	468f	340d	–	418m		
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2]$	419f	344m	–	288f, 247f		
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]$	432f	351m	–	233f, 185f	0.78	
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]$	426f	349m	–	185f, 158f		0.64
$[\text{Cd}(\text{PzAm4DH})(\text{OAc})]_2$	470m	329m	259d	417f		
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2]$	449f,a	354f	–	249f, 187f		
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]$	441f	347m	272d	192f, 157f	0.80	
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2] \cdot \text{DMSO}$ (cristalino)	450m	357d	269d	193f, 166f		
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]$	433f	378f,a	–	170m, 135f		0.70
$[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2]$	440f	286f	–	273f, 219f		
$[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]$	405f	267f	–	196f	0.80	
$[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]$	407f	309d	–	162m, 145		0.62

a: ancha, d: débil, h: hombro, m: media

TABLA 6.26: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4M y sus complejos de metales de los grupos 10 y 12

	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-N}_{\text{Pz}})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-Br})_a / \nu(\text{M-Cl})_a$	$\nu(\text{M-I})_a / \nu(\text{M-Cl})_a$
[Ni(PzAm4M)(OAc)]·H ₂ O	445f	309f	249d	428f		
[Ni(HPzAm4M) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	451f	290f	–			
[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ ·EtOH	468f	346f	249m			
[Ni(HPzAm4M)Cl ₂]	475f	334d	256m	323m, 298f		
[Ni(HPzAm4M)Br ₂]	471f	320m	–	274f, 235f	0.82	
[Pd(PzAm4M)Cl]	467f	353f	255f	311m		
[Zn(PzAm4M)(OAc)] ₂	441f	324m	246d	416f		
[Zn(HPzAm4M)Cl ₂]	469f	322d	–	281f, 248f		
[Zn(HPzAm4M)Br ₂]	464m	317d	–	212f, 190f	0.76	
[Zn(HPzAm4M)I ₂]	452f	308d	–	184f, 156f		0.64
[Zn(PzAm4M)I] ₂ (cristalino)	435m	300f	241d	181f		
[Cd(PzAm4M)(OAc)] ₂ ·3H ₂ O	434f	322d	–	409f		
[Cd(HPzAm4M)Cl ₂]	465f	317m	–	265f, 228f		
[Cd(HPzAm4M)Br ₂]	451f	311m	–	191f, 165f	0.72	
[Cd(HPzAm4M)Br ₂]·DMSO (cristalino)	431f	325d	240d	180f, 160f		
[Cd(HPzAm4M)I ₂]	443f	305d	–	167f, 139f		0.62
[Hg(HPzAm4M)Cl ₂]	433f	309f	–	185f		

a: ancha, d: débil, h: hombro, m: media

TABLA 6.27: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4E y sus complejos de metales de los grupos 10 y 12

	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-N}_{\text{Pz}})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-Br}) / \nu(\text{M-Cl})$	$\nu(\text{M-I}) / \nu(\text{M-Cl})$
[Ni(PzAm4E)(OAc)]	469f	356f	245m	417m		
[Ni(PzAm4E) ₂]	423f	327f	265d			
[Ni(HPzAm4E) ₂](ClO ₄) ₂ ·1.5H ₂ O	426f,a	300m	254d			
[Ni(HPzAm4E) ₂](NO ₃) ₂ ·1/2H ₂ O	446d	324m	–			
[Ni(HPzAm4E)Cl ₂]·1/2H ₂ O	469m	342d	–	301m, 283m		
[Ni(HPzAm4E)Br ₂]·1/2H ₂ O	470m	344d	–	270d, 171f,a	0.76	
[Pd(PzAm4E)Cl]·1/2H ₂ O	466d	348d	255m	285f		
[Zn(PzAm4E)(OAc)] ₂	468f	297	245m	410f		
[Zn(HPzAm4ME)Cl ₂]	467f	331d	– 2	75f, 253f		
[Zn(HPzAm4E)Br ₂]	463f	307d	241d	216f,h, 194f	0.78	
[Zn(PzAm4E)I] ₂	407m	291f	241d	162f		0.61
[Cd(PzAm4E)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O	468f	325d	–	409d		
[Cd(HPzAm4E)Cl ₂]	466f	303d	–	260d, 170f		
[Cd(HPzAm4E)Br ₂]	466f	282d	–	189f, 166f	0.79	
[Cd(HPzAm4E)I ₂]	469f	274d	268d	161f, 139f		0.67
[Hg(HPzAm4E)Cl ₂]	454f	320f	– 3	20f, 195f		
[Hg(HPzAm4E)Br ₂]	471f	300d	262d	214f, 181f	0.77	

a: ancha, d: débil, h: hombro, m: media

TABLA 6.28: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4DH y sus complejos de metales de los grupos 10 y 12

	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-N}_{\text{Pz}})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-Br})/$ $\nu(\text{M-Cl})$	$\nu(\text{M-I})/$ $\nu(\text{M-Cl})$
[Ni(HPzAm4DM) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	451f	313f	—			
[Ni(HPzAm4DM) ₂](NO ₃) ₂ ·H ₂ O	452d	318d	—			
[Ni(HPzAm4DM)Cl ₂]	427f	322d	256f	301m, 286f		
[Ni(HPzAm4DM)Br]Br	428f	331f	—	233f 0.79		
[Pd(PzAm4DM)Cl]	465m	357f	257f	324m		
[Zn(PzAm4DM)(OAc)] ₂ ·EtOH	465m	320d	—	425f		
[Zn(HPzAm4DM)Cl ₂]	423m	320m	—	273f, 248f		
[Zn(HPzAm4DM)Br ₂]	455f	318f	—	208f, 191f	0.77	
[Zn(HPzAm4DM)I ₂]	437f	319d	—	185f, 158f		0.62
[Cd(PzAm4DM)(OAc)] ₂	450f	326d	—	409f		
[Cd(HPzAm4DM)Cl ₂]	427f	320f	—	261f, 177f		
[Cd(HPzAm4DM)Br ₂]	465f	319d	260d	189f, 163f	0.80	
[Cd(HPzAm4DM)I ₂]	451f	327f	—	155f, 143f		0.68
[Hg(HPzAm4DM)Cl ₂]	427d	320f	—	250f, 230f		
[Hg(HPzAm4DM)Br ₂]	427m	316f	—	187f, 158f	0.72	
[Hg(HPzAm4DM)I ₂]	428f	316m	—	146f, 131f		0.58
[Hg(PzAm4DM)I] _n (cristalino)	469f	373f	262m	161f		

*a: ancha, d: débil, h: hombro, m: media***TABLA 6.29: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4Pip y sus complejos de metales de los grupos 10 y 12**

	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-N}_{\text{Pz}})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-Br})/$ $\nu(\text{M-Cl})$	$\nu(\text{M-I})/$ $\nu(\text{M-Cl})$
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](ClO ₄) ₂ ·2H ₂ O	457f	350f	254f			
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](NO ₃) ₂ ·1.5H ₂ O	433f	314d	265d			
[Ni(HPzAm4Pip)Cl]Cl	427m	343d	—	319f		
[Ni(HPzAm4Pip)Br]Br	450 f	305f	—	220f	0.69	
[Pd(PzAm4Pip)Cl]	426f	353d	266d	310f		
[Zn(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	444f	289f	—	416f		
[Zn(HPzAm4Pip)Cl ₂]	466f	315m,h	—	271f		
[Zn(HPzAm4Pip)Br ₂]	455f	344d	264d	214f, 188f	0.74	
[Cd(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	475m	328d	—	411f		
[Cd(HPzAm4Pip)Cl ₂]	469f	331m	241d	239f		
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂]	450f	301m,a	—	189f, 166f	0.74	
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂]	439f	315f	—	178f, 161f		0.71
[Hg(HPzAm4Pip)Cl ₂]	426f	326f	—	233f		
[Hg(HPzAm4Pip)Br ₂]	444f	353m	247d	209f, 179f	0.83	
[Hg(HPzAm4Pip)I ₂]	425d	320m	—	141f		0.61

a: ancha, d: débil, h: hombro, m: media

TABLA 6.30: Frecuencias IR más significativas (cm⁻¹) en HPzAm4Hexim y sus complejos de metales de los grupos 10 y 12

	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-S})$	$\nu(\text{M-N}_{\text{Pz}})$	$\nu(\text{M-X})$	$\nu(\text{M-Br})/$ $\nu(\text{M-Cl})$	$\nu(\text{M-I})/$ $\nu(\text{M-Cl})$
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](ClO ₄) ₂ ·H ₂ O	451f	323m	255d			
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	452m	317d	262d			
[Ni(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	453m	348m	255d	303f, 279m		
[Pd(PzAm4Hexim)Cl]	426f	345d	253d	305f		
[Zn(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂	465m	291f	–	426f		
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	453m	332f	–	250f		
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]	458f	347f	–	252f, 153f	0.81	
[Zn(HPzAm4Hexim)I ₂]	450f	352m,a	–	179f, 158m		0.67
[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂ ·H ₂ O	465f	310f	271d	409f		
[Cd(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	468f	351d	–	240f,a		
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂]	466f	316f	–	174f	0.72	
[Cd(HPzAm4Hexim)I ₂]	440f	278m,a	–	176f, 153f		0.69
[Hg(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	449m	314d	–	237f, 211f		
[Hg(HPzAm4Hexim)Br ₂]	438f	322d	259d	169f, 147f	0.71	
[Hg(HPzAm4Hexim)I ₂]	441f 3	43d	267d	152f		0.68

a: ancha, d: débil, b: hombro, m: media

Compuestos de níquel, paladio y platino

La observación de las bandas M-N, M-N_{Pz}, M-S y M-Cl nos confirma una estructura de ligando tridentado a través de estos átomos dadores para los complejos de paladio y platino, donde el átomo metálico está coordinado al ligando desprotonado y a un átomo de cloro adoptando una estructura plano-cuadrada típica para estos metales, tal como se ha encontrado en las estructuras cristalinas de 2 complejos de Pd(II) estudiadas con anterioridad.

En los complejos de Ni(II) hay una mayor variedad en cuanto a la disposición en torno al átomo metálico. Así, se han obtenido compuestos plano-cuadrados por reacción con acetato de níquel y en tres casos por reacción con haluros de níquel ([Ni(HPzAm4DM)Br]Br, [Ni(HPzAm4Pip)Cl]Cl y [Ni(HPzAm4Pip)Br]Br). En estos casos, en el espectro IR lejano de cada compuesto se aprecia una banda que puede corresponder a la unión Ni-O^(3,6,140,142) o Ni-halógeno^(36,39,115,142), que completarían el entorno plano-cuadrado para el átomo metálico junto a las tres posiciones de coordinación (N,N,S) que ocuparía la tiosemicarbazona.

Para los demás complejos no cristalinos sintetizados por reacción con cloruro y bromuro de níquel(II) proponemos un entorno pentacoordinado donde los dos átomos de halógeno están unidos al átomo metálico, probablemente con geometría piramidal de

base cuadrada^(67,142), con un átomo de halógeno ocupando la posición apical de dicha pirámide. Esta disposición en torno al átomo de níquel se propone en base a los resultados obtenidos por otras técnicas y también por la presencia de dos bandas que podrían asignarse a vibraciones Ni-halógeno^(34,67).

Finalmente, los compuestos obtenidos por reacción con percloratos y nitratos de níquel poseen estructura octaédrica, observándose las bandas características de esta una coordinación N,N,S por parte del ligando, mientras que las bandas en el IR correspondientes a los grupos perclorato y nitrato corresponden a las que cabe esperar cuando se comportan como contraiones.

Compuestos de cinc, cadmio y mercurio

Los compuestos con haluros de cinc, cadmio y mercurio presentan bandas M-N^(6-8,142), M-S^(6-8,142), M-N_{Pz}^(14,15,17,18) y M-X (X = Cl, Br, I)^(4-11,142), lo que nos hace suponer un índice de coordinación 5 en torno al átomo metálico. En la mayor parte de los casos esta coordinación se alcanza con la tiosemicarbazona actuando como ligando tridentado neutro N,N,S y los dos átomos de halógeno coordinando también al centro metálico ([M(HL)X₂]) mientras que en otras ocasiones el índice de coordinación 5 obtiene con una tiosemicarbazona tridentada aniónica N,N,S con un puente azufre entre los átomos metálicos, con la quinta posición de coordinación ocupada por un átomo de halógeno, tal como se ha comprobado en diversas estructuras cristalinas ([M(HL)X]₂) (Fig. 6.5):

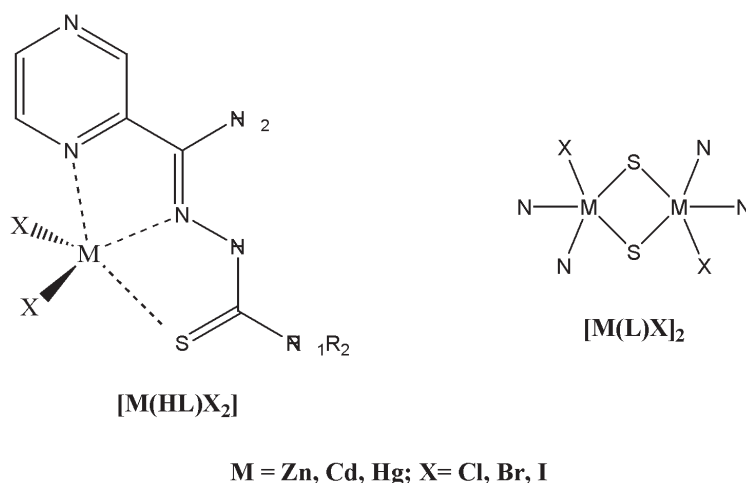


Fig. 6.5

Los complejos no cristalinos con acetatos de cinc y cadmio adoptan también este número de coordinación, proponiendo la existencia de dímeros con dos puentes acetato uniendo a ambos metales, apareciendo en el espectro IR lejano bandas que pueden corresponder a uniones M-O^(6,142).

Bibliografía

1. Desseyn, H.O.; Herman, M. A. *Spectrochim. Acta*, 23A(8), 2457, 1967.
2. Wiles, D.M.; Suprunchuk, T. *Can. J. Chem.*, 47, 1087, 1969.
3. West, D. X.; Swearingen, J. K.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; El-Sawaf, A. K.; Van der Meurs, F.; Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E. *Polyhedron*, 18(22), 2919, 1999.
4. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 55b, 511, 2000.
5. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Polyhedron*, 19, 1873, 2000.
6. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 2011, 2005.
7. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1096, 2004.
8. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Fostiak, L. M.; García-Santos, I.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Polyhedron*, 23, 2303, 2004.
9. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García, I.; West, D. X. *Polyhedron*, 22, 1147, 2003.
10. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; Ketcham, K. A.; West, D. X.; El-Sawaf, A. K. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 492, 2002.
11. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Fostiak, L. M.; García, I.; Llamas-Saiz, A. L.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 56b, 1297, 2001.
12. Fostiak, L. M.; García, I.; Swearingen, J. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 22, 83, 2003.
13. Ketcham, K. A.; García, I.; Swearingen, J. K.; El-Sawaf, A. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 21, 859, 2002.
14. West, D. X.; Owens, M. D. *Transition Met. Chem.*, 23(1), 87, 1998.
15. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Owens, M. D.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 22(4), 366, 1997.
16. West, D. X.; Carlson, C. S.; Liberta, A. E.; Scovill, J. P. *Transition Met. Chem.*, 15(5), 383, 1990.
17. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Gebremedhin, H.; Castiñeiras, A.; Liberta, A. E. *Polyhedron*, 12(15), 1887, 1993.
18. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Liberta, A. E.; Chen, X.; Willett, R. D. *Transition Met. Chem.*, 18, 221, 1993.
19. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Castiñeiras, A. *Transition Met. Chem.*, 22, 447, 1997.
20. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Pelizzi, C.; Tarasconi, P.; Tosi, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 227, 1987.
21. West, D. X.; Stark, A. M.; Bain, G. A.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 21(4), 289, 1996.
22. Lobana, T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Sordo, J.; García-Tasende, M. S.; Vázquez-López, E. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4289, 1997.
23. Ferrari, M. B.; Fava, G. G.; Tarasconi, P.; Pelizzi, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 361, 1989.
24. Parwana, H. K.; Singh, G. *Indian J. Chem.*, 26A, 581, 1987.
25. Rastogi, D. K.; Sharma, K. C. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 2219, 1974.
26. West, D. X.; Huffman, D. L.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 16(6), 565, 1991.

27. Mahadevappa, D. S.; Ananda Murthy, A. S. *Aust. J. Chem.*, 25(7), 1565, 1972.
28. Bresolin, L.; Burrow, R. A.; Hörner, M.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A. *Polyhedron*, 16(23), 3947, 1997.
29. Beecroft, B.; Campbell, M. J. M.; Grzeskowiak, R. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, 55, 1974.
30. Mahadevappa, D. S.; Gowda, B. T.; Murthy, A. S. A. *Indian J. Chem.*, 14A, 985, 1976.
31. Geetharani, K.; Sathyanarayana, D. N. *Aust. J. Chem.*, 30, 1617, 1977.
32. Puniyani, S.; Srivastava, T. S. *Indian J. Chem.*, 24A, 240, 1985.
33. Roy, R. N.; Mishra, S. B.; Mohapatra, B. K. *J. Indian Chem. Soc.*, 62, 489, 1985.
34. West, D. X.; Makeever, R. M.; Ertem, G.; Scovill, J. P.; Pannell, L. K. *Transition Met. Chem.*, 11, 131, 1986.
35. Hofmans, H.; Geboes, P.; Desseyn, H. O. *Spectrochim. Acta*, 42A(9), 969, 1986.
36. West, D. X.; Lewis, N. C. *Transition Met. Chem.*, 12, 365, 1987.
37. Ghosh, S.; Ray, P. K.; Bandyopadhyay, T. K.; Guha, A. K. *Transition Met. Chem.*, 12, 219, 1987.
38. West, D. X.; Galloway, D. S.; Case, D. A. *Transition Met. Chem.*, 13, 415, 1988.
39. West, D. X.; Lewis, N. C. *Transition Met. Chem.*, 13, 277, 1988.
40. Garg, A.; Tandon, J. P. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 18(7), 705, 1988.
41. Bi, S.; Gao, E.; Tian, L.; Liu, S. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 28(8), 1299, 1998.
42. West, D. X.; Profilet, R. D.; Hines, J. L. *Transition Met. Chem.*, 13, 467, 1988.
43. Pérez-Dubois, P.; Souza, P.; Masaguer, J. R.; Arquero, A. *Transition Met. Chem.*, 12, 200, 1987.
44. West, D. X.; Ertem, G.; Makeever, R. M.; Scovill, J. P.; Klayman, D. L. *Transition Met. Chem.*, 10, 41, 1985.
45. Pradhan, B.; Ramana Rao, D. V. *J. Indian Chem. Soc.*, 54, 136, 1977.
46. García-Tojal, J.; García-Jaca, J.; Cortés, R.; Rojo, T.; Urtiaga, M. K.; Arriortua, M. I. *Inorganica Chimica Acta*, 249, 25, 1996.
47. Campbell, M. J.; Grzeskowiak, R. *J. Chem. Soc. (A)*, 396, 1967.
48. Chandra, S. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 13(1), 89, 1983.
49. Bakkar, M. S.; Siddiqi, M. Y.; Monshi, M. S. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 33(7), 1157, 2003.
50. Mukkanti, K.; Pandeya, K. B.; Singh, R. P. *Indian J. Chem.*, 25A, 277, 1986.
51. El-Sawaf, A. K.; West, D. X.; El-Saied, F. A.; El-Bahnasawy, R. M. *Transition Met. Chem.*, 23(5), 649, 1998.
52. West, D. X.; Kozub, N. M.; Bain, G. A. *Transition Met. Chem.*, 21, 52, 1996.
53. Souza, P.; Navarro, P.; Matesanz, A. I.; Moreno, J. M. *J. Coord. Chem.*, 48, 79, 1999.
54. West, D. X.; Pannell, L. K. *Transition Met. Chem.*, 14, 457, 1989.
55. Ali, M. A.; Dey, K. K.; Nazimuddin, M.; Smith, F. E.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Jasinski, J. M. *Polyhedron*, 15(19), 3331, 1996.
56. El-Asmy, A. A.; Morsi, M. A.; El-Shafei, A. A. *Indian J. Chem.*, 26A, 766, 1987.

57. Jouad, E. M.; Larcher, G.; Allain, M.; Riou, A.; Bouet, G. M.; Khan, M. A.; Thanh, X. D. *J. Inorg. Biochem.*, 86, 565, 2001.
58. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Albert, J. N.; Liberta, A. E. *Spectrochim. Acta*, 49A(12), 1809, 1993.
59. West, D. X.; Thientanavanich, I.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 20(3), 303, 1995.
60. West, D. X.; Ahrweiller, P. M.; Ertem, G.; Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Flippen-Anderson, J. L.; Gilardi, R.; George, C.; Pannell, L. K. *Transition Met. Chem.*, 10, 264, 1985.
61. Mohan, M.; Sharma, P.; Jha, N. K. *Inorg. Chim. Acta*, 106(3), 117, 1985.
62. West, D. X.; Scovill, J. P.; Silverton, J. V.; Bavoso, A. *Transition Met. Chem.*, 11, 123, 1986.
63. Parameswaran, G.; Chacko, J. *J. Indian Chem. Soc.*, 63, 774, 1986.
64. Mohanty, B. K.; Mahapatra, R. M.; Mallick, N.; Mohapatra, B. K. *Indian J. Chem.*, 26A, 1069, 1987.
65. Aravindakshan, K. K. *Indian J. Chem.*, 26A, 241, 1987.
66. West, D. X.; Carlson, C. S.; Whyte, A. C. *Transition Met. Chem.*, 15, 43, 1990.
67. West, D. X.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 17, 568, 1992.
68. Agarwala, B. V.; Hingorani, S.; Puri, V.; Khetrapal, C. L.; Naganagowda, G. A. *Transition Met. Chem.*, 19, 25, 1994.
69. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Papageorgiou, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 16(20), 3625, 1997.
70. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Valle, G.; Papageorgiou, A. *J. Inorg. Biochem.*, 68(2), 147, 1997.
71. West, D. X.; Nassar, A. A.; El-Saied, F. A.; Ayad, M. I. *Transition Met. Chem.*, 23(4), 423, 1998.
72. Mendes, I. C.; Teixeira, L. R.; Lima, R.; Carneiro, T. G.; Beraldo, H. *Transition Met. Chem.*, 24, 655, 1999.
73. Ackerman, L. J.; Webb, J. W.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 24(5), 558, 1999.
74. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Liberta, A. E.; Maichle-Mössmer, C.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 54b, 777, 1999.
75. Sreekanth, A.; Sivakumar, S.; Prathapachandra Kurup, M. R. *J. Mol. Structure*, 655, 47, 2003.
76. Balaban, A.; Sekerci, M.; Erk, B. *Synth. React. Inorg. Met-org. Chem.*, 33(10), 1775, 2003.
77. Castiñeiras, A.; Arquero, A.; Masaguer, J. R.; Martinez-Cabrera, S.; Garcia Blanco, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 539, 219, 1986.
78. Agarwala, B. V.; Reddy, P. S. N. *Transition Met. Chem.*, 13, 187, 1988.
79. El-Asmy, A. A.; Morsi, M. A.; El-Shafei, A. A. *Transition Met. Chem.*, 11, 494, 1986.
80. Mohan, M.; Sharma, P. *Inorg. Chim. Acta*, 107, 91, 1985.
81. Chandra, S.; Kumar, U. *Spectrochim. Acta*, 61A, 219, 2005.
82. El-Shazly, R. M.; Al-Hazmi, G. A. A.; Ghazy, S. E.; El-Shahawi, M. S.; El-Asmy, A. A. *Spectrochim. Acta*, 61A, 243, 2005.
83. Rodríguez-Argüelles, M. C.; López Silva, E. C.; Sanmartín, J.; Bacchi, A.; Pelizzi, C.; Zani, F. *Inorganica Chimica Acta*, 357(9), 2543, 2004.

84. Beraldo, H.; Nacif, W. F.; Teixeira, L. R.; Rebouças, J. S. *Transition Met. Chem.*, 27, 85, 2002.
85. Swearingen, J. K.; Kaminsky, W.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 27, 724, 2002.
86. Swearingen, J. K.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 26, 252, 2001.
87. Garg, B. S.; Prathapachandra Kurup, M. R.; Jain, S. K.; Bhoon, Y. K. *Transition Met. Chem.*, 16, 111, 1991.
88. Singh, B.; Srivastava, U. *Transition Met. Chem.*, 13, 241, 1988.
89. Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Kovala-Demertzi, D.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Inorg. Chim. Acta*, 332, 204, 2002.
90. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M. A.; Miller, J. R.; Papadopoulou, C.; Dodorou, C.; Filousis, G. , S. K.; *J. Inorg. Biochem.*, 86, 555, 2001.
91. Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Kovala-Demertzi, D.; Skoulíka, S.; West, D. X. *Inorg. Chim. Acta*, 349, 30, 2003.
92. West, D. X.; Yang, Y.; Klein, T. L.; Goldberg, K. I.; Liberta, A. E.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S. *Polyhedron*, 14(20-21), 3051, 1995.
93. Jensen, K. A.; Nielsen, P. H. *Acta Chem. Scand.*, 20(3), 597, 1966.
94. Bell, C. F.; Lott, K. A. K.; Hearn, N. *Polyhedron*, 6(1), 39, 1987.
95. Mostafa, M. M.; El-Hamid, A.; Shallaby, M.; El-Asmy, A. A. *Transition Met. Chem.*, 6, 303, 1981.
96. Souza, P.; Merino, J. M.; Fernández, V.; Arquero, A. *Transition Met. Chem.*, 17, 338, 1992.
97. Castiñeiras, A.; Carballo, R.; Pérez, T. *Polyhedron*, 20, 441, 2001.
98. Wiles, D. M.; Gingras, B. A.; Suprunchuk, T. *Can. J. Chem.*, 45, 469, 1967.
99. Wiles, D. M.; Suprunchuk, T. *Can. J. Chem.*, 45, 2258, 1967.
100. West, D. X.; Gebremedhin, H.; Romack, T. J. *Transition Met. Chem.*, 19, 426, 1994.
101. Jain, S. K.; Garg, B. S.; Bhoon, Y. K. *Spectrochim. Acta*, 42A(9), 959, 1986.
102. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; Espinosa-Pérez, G.; West, D. X.; Salberg, M. M.; Bain, G. A.; Bloom, P. D. *Polyhedron*, 15(15), 2587, 1996.
103. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; Liberta, A. E.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 626, 878, 2000.
104. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; West, D. X. *Polyhedron*, 18, 3695, 1999.
105. Belicchi Ferrari, M.; Gasparri Fava, G.; Pelizzi, C.; Tarasconi, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2153, 1992.
106. Jouad, E. M.; Allain, M.; Khan, M. A.; Bouet, G. M. *Polyhedron*, 24, 327, 2005.
107. El-Saied, F. A.; El-Asmy, A. A.; Kaminsky, W.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 28, 954, 2003.
108. Liu, S.; Tian, J.; Gao, E.; Bi, S.; Li, Y. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 26(9), 1447, 1996.
109. Kovala-Demertzi, D.; Miller, J. R.; Kourkouvelis, N.; Hadjikakou, S. K.; Demertzis, M. A. *Polyhedron*, 18, 1005, 1999.

110. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M. A.; Yadav, P. N.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 24, 642, 1999.
111. Ferrari Belicchi, M.; Fava Gasparri, G.; Leporati, E.; Pelizzi, C.; Tarasconi, P.; Tosi, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2455, 1986.
112. Chungath, K. A.; Prathapachandra Kurup, M. R. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 29(5), 805, 1999.
113. Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Coluccia, M. *J. Inorg. Biochem.*, 78, 347, 2000.
114. Deacon, G. B.; Phillips, R. J. *Coord. Chem. Rev.*, 33, 227, 1980.
115. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5th Ed., Wiley, USA, 1997.
116. Alcock, N. W.; Tracy, V. M.; Waddington, T. C.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2243, 1976.
117. Alyea, E. C.; Dias, S. A. *Can J. Chem.*, 57, 83, 1968.
118. Ito, K.; Bernstein, H. J. *Can J. Chem.*, 34, 170, 1956.
119. Edwards, D. A.; Hayward, R. N. *Can. J. Chem.*, 46, 3443, 1968.
120. Alyea, E. C.; Dias, S. A.; Ferguson, G.; Khan, M. A.; Roberts, P. *J. Inorg. Chem.*, 18(9), 2433, 1979.
121. Rodríguez-Argüelles, M. C.; Sánchez, A.; Belicchi Ferrari, M.; Gasparri Fava, G.; Pelizzi, C.; Pelosi, G.; Albertini, R.; Lunghi, P.; Pinelli, S. *J. Inorg. Biochem.*, 73, 7, 1999.
122. Sreekala, R.; Yusuff, K. K. M. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 24(10), 1773, 1994.
123. West, D. X.; Swearingen, J. K.; El-Sawaf, A. K. *Transition Met. Chem.*, 25, 80, 2000.
124. Hathaway, B. J.; Underhill, A. E. *J. Chem. Soc.*, 3091, 1961.
125. Garg, B. S.; Prathapachandra Kurup, M. R.; Jain, S. K.; Bhoon, Y. K. *Transition Met. Chem.*, 13, 309, 1988.
126. Addison, A.W.; Rao, T. N.; Reedijk, J.; van Rijn, J.; Verschoor, G. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1349, 1984.
127. Karayannis, N. M.; Mikulski, C.M.; Pytlewski, L. L.; Labes, M. M.; *Inorg. Chem.*, 9(3), 582, 1970.
128. Saha, N.; Mukherjee, N. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 14(8), 1151, 1984.
129. Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Hiller W.; Strähle J. *Polyhedron*, 12(9), 1083, 1993.
130. Malik, M. A.; Phillips, D. J. *Aust. J. Chem.*, 28, 305, 1975.
131. Chandra, S.; Kumar, U. *Spectrochim. Acta*, 60A, 2825, 2004.
132. Hagley, V. S.; Kohrman, R. E.; West, D. X. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1959, 1977.
133. Jain, S. K.; Garg, B. S.; Bhoon, Y. K.; Klayman, D. L.; Scovill, J. P. *Spectrochim. Acta*, 41A(3), 407, 1985.
134. Addison, C. C.; Logan, N.; Wallwork, C. S.; Garner, C. D. Q. *Rev. Chem. Soc.*, 289, 1971.
135. Karayannis, N. M.; Sonsino, S. D.; Mikulski, C. M.; Strocko, M. J.; Pytlewski, L. L.; Labes, M. M. *Inorg. Chim. Acta*, 4(1), 141, 1970.
136. Lever, A. B. P.; Mantovani, E.; Ramaswamy, B. S. *Can. J. Chem.*, 49, 1957, 1971.
137. Goodgame, D. M. L.; Cotton, F. A. *J. Chem. Soc.*, 3735, 1961.

138. Gatehouse, B. M.; Livingstone, S. E.; Nyholm, R. S. *J. Chem. Soc.*, 4222, 1957.
139. Curtis, N. F.; Curtis, Y. M. *Inorg. Chem.*, 4(6), 804, 1965.
140. Jain, S. K.; Garg, B. S.; Bhoon, Y. K. *Transition Met. Chem.*, 12, 73, 1987.
141. López-Torres, E.; Mendiola, M. A.; Rodríguez-Procopio, J.; Sevilla, M. T.; Colacio, E.; Moreno, J. M.; Sobrados, I. *Inorganica Chimica Acta*, 323, 130, 2001.
142. García Santos, M. I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
143. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Carballo, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; West, D. X. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 625(6), 961, 1999.
144. Coates, G. E.; Ridley, D.; *J. Chem. Soc.*, 166, 1964.
145. Clark, R. J. H. *Spectrochim. Acta*, 21, 955, 1965.
146. Clark, R. J. H.; Dunn T. M. *J. Chem. Soc.*, 1, 1198, 1963.
147. Clark, R. J. H.; Willians, C. S. *Inorg. Chem.*, 4, 350, 1965.
148. Philip, V.; Suni, V.; Prathapachandra Kurup, M. R.; Nethaji, M. *Polyhedron*, 23, 1225, 2004.

7. Momentos magnéticos

Los valores de susceptibilidad magnética y los momentos magnéticos registrados, a temperatura ambiente, se encuentran recogidos en las Tablas 7.1 y 7.2.

TABLA 7.1: Valores de susceptibilidad y momentos magnéticos para los complejos de Ni(II)

	χ_M (SI) m	μ_{eff} (MB)
$[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.282 \cdot 10^{-3}$	2.80
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{ClO}_4)_2$	$3.677 \cdot 10^{-3}$	2.96
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.567 \cdot 10^{-3}$	2.92
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	$5.009 \cdot 10^{-3}$	3.46
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	$4.068 \cdot 10^{-3}$	3.11
$[\text{Ni}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$-4.392 \cdot 10^{-4}$	Diamagnético
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3.501 \cdot 10^{-3}$	2.89
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{EtOH}$	$3.895 \cdot 10^{-3}$	3.06
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})\text{Cl}_2]$	$3.879 \cdot 10^{-3}$	3.04
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})\text{Br}_2]$	$3.733 \cdot 10^{-3}$	2.98
$[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{OAc})]$	$-6.673 \cdot 10^{-4}$	Diamagnético
$[\text{Ni}(\text{PzAm4E})_2]$	$3.679 \cdot 10^{-3}$	2.96
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	$3.398 \cdot 10^{-3}$	2.85
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$4.072 \cdot 10^{-3}$	3.13
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})\text{Cl}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$3.792 \cdot 10^{-3}$	3.01
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})\text{Br}_2] \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$3.639 \cdot 10^{-3}$	2.95

Todas las medidas se han realizado a temperatura ambiente, excepto en el complejo $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, donde la temperatura empleada para la medida fue de 100 K.

Para un sistema d^8 como el níquel(II), el valor de la contribución de espín al momento magnético (μ) es 2.83 MB, pero normalmente se observan valores mayores debido a la contribución orbital derivada de la mezcla en el estado fundamental, de estados excitados de baja energía bajo el operador espín-órbita, o porque el estado fundamental está degenerado^(1,2).

En general, el valor de μ a temperatura ambiente para complejos de níquel(II) no nos permite distinguir entre complejos tetraédricos y complejos con índice de coordinación cinco o seis de alto espín, aunque lo habitual es obtener momentos magnéticos más elevados para complejos tetraédricos y bipiramidales trigonales, ya que poseen estados degenerados⁽¹⁾.

TABLA 7.2: Valores de susceptibilidad y momentos magnéticos para los complejos de Ni(II)

	χ_M (SI) m	μ_{eff} (MB)
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (100K)	0.0105	2.89
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3.883 \cdot 10^{-3}$	3.05
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})\text{Cl}_2]$	$4.045 \cdot 10^{-3}$	3.12
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})\text{Br}]\text{Br}$	$3.181 \cdot 10^{-3}$	0.504
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.747 \cdot 10^{-3}$	3.00
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	$3.655 \cdot 10^{-3}$	2.96
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Cl}]\text{Cl}$	$-4.940 \cdot 10^{-4}$	Diamagnético
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}]\text{Br}$	$-6.414 \cdot 10^{-4}$	Diamagnético
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$3.609 \cdot 10^{-3}$	2.94
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$3.652 \cdot 10^{-3}$	2.96
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Cl}_2]$	$2.337 \cdot 10^{-3}$	2.37

Como puede observarse en las Tablas 7.1 y 7.2, hay varios complejos diamagnéticos para los que proponemos una geometría de coordinación plano-cuadrada. Además, el complejo $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})\text{Br}]\text{Br}$ presenta un momento magnético de 0.5, muy inferior al que cabría esperar para el ion Ni(II) paramagnético. Este dato, junto con los de la medida de la conductividad del complejo y su espectro electrónico, nos hacen proponer un entorno plano-cuadrado distorsionado tetraédricamente para dicho compuesto^(1,3-6).

En el caso del $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Cl}_2]$, su momento magnético de 2.3 MB, junto con los datos de la conductividad y el espectro de reflectancia difusa, parece indicar que en el sólido pulverulento pueden coexistir las especies $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Cl}_2]$, con índice de coordinación 5 en torno al metal y $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Cl}]\text{Cl}$, donde el Ni(II) estaría en un entorno plano-cuadrado⁽⁷⁾.

Los valores de los momentos magnéticos de los complejos donde el Ni(II) está rodeado por dos moléculas de ligando se sitúan entre 2.8 y 3.1 MB, lo cual coincide con los valores esperados para complejos octaédricos^(1,2,5,8-13).

La mayoría de los complejos resultantes de la reacción de cloruro o bromuro de níquel(II) con las diversas tiosemicarbazonas sintetizadas presentan un momento magnético a temperatura ambiente próximo a 3.0 MB, que revela la existencia de dos electrones desapareados. Estos valores de los momentos magnéticos, junto con los espectros electrónicos de los complejos, nos hace proponer un índice de coordinación 5 en torno al metal, que se situaría en un entorno piramidal de base cuadrada distorsionado^(1,2,5,11).

Bibliografía

1. Hathaway, B. J. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 5, 1987.
2. Bailar, J. C.; Emeléus, H. J.; Nyholm, R.; Trotman-Dickenson, A. F. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
3. Beraldo, H.; Boyd, L. P.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 23, 67, 1998.
4. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Liberta, A. E.; Chen, X.; Willett, R. D. *Transition Met. Chem.*, 18, 221, 1993.
5. West, D. X.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 17, 568, 1992.
6. West, D. X.; Lewis, N. C. *Transition Met. Chem.*, 13, 277, 1988.
7. Ketcham, K. A.; García, I.; Swearingen, J. K.; El-Sawaf, A. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 21, 859, 2002.
8. West, D. X.; Carlson, C. S.; Whyte, A. C.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 15, 43, 1990.
9. West, D. X.; Lewis, N. C. *Transition Met. Chem.*, 12, 365, 1987.
10. Chandra, S. *Polyhedron*, 4(4), 663, 1985.
11. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2^a Ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.
12. West, D. X.; Carlson, C. S.; Whyte, A. C.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 15, 43, 1990.
13. S. Ghosh, P. K. Ray, T. K. Bandyopadhyay, A. K. Guha, *Transition Met. Chem.*, 12, 219, 1987.

8. Espectroscopía electrónica

Los espectros electrónicos realizados por absorción UV-visible dan una información importante para la caracterización estructural de los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II), lo que nos permite conocer el índice y la geometría de coordinación del átomo metálico en el complejo mediante la asignación de los espectros electrónicos de los compuestos, usando los diagramas de niveles de energía de Tanabe-Sugano. Para ello consideramos el desdoblamiento de términos de las configuraciones d^8 para las diversas geometrías en torno al átomo metálico⁽¹⁻³⁾. Los espectros fueron realizados con muestras en estado sólido y operando entre 300 y 2000 nm.

Los complejos de Ni(II), Pd(II) y Pt(II) son compuestos coloreados debido a transiciones entre el estado fundamental y los estados excitados que surgen como consecuencia del desdoblamiento del término fundamental $^3F^{(1-3)}$.

Para los compuestos de níquel, el sistema d^8 favorece los complejos octaédricos, pero el Ni(II) también tiende a formar complejos tetraédricos, plano-cuadrados e incluso compuestos pentacoordinados de alto o bajo espín⁽¹⁻⁴⁰⁾.

Es importante señalar que para los complejos de Ni(II), el estado fundamental del ión metálico puede ser de alto espín (triplete) y de bajo espín (singulete), dependiendo de qué valor prevalezca entre la repulsión interelectrónica y la energía de estabilización del campo cristalino. Así, factores como la covalencia de los enlaces metal-ligando, el tipo de ligando presente en el complejo y la estereoquímica del compuesto serán los que decidan cuál es el estado fundamental del Ni(II)⁽²⁾.

Por los valores del momento magnético de los complejos de Ni(II) sintetizados sabemos si son compuestos de espín alto o bajo, lo que también nos ayuda a descartar posibles entornos metálicos antes de asignar las bandas de los espectros electrónicos.

Teniendo en cuenta lo comentado con anterioridad, los complejos de Ni(II) pueden ser divididos en varias categorías:

- Complejos paramagnéticos octaédricos.
- Complejos diamagnéticos plano-cuadrados, análogos a los de Pd(II) y Pt(II).
- Complejos paramagnéticos tetraédricos.
- Complejos pentacoordinados de alto y bajo espín.

A continuación vamos a mostrar los que se han podido obtener en este trabajo:

Complejos octaédricos

En el caso de un sistema d^8 como el níquel(II) en un campo octaédrico, el diagrama de Tanabe-Sugano (Fig. 8.1) pone de manifiesto que deben esperarse tres transiciones permitidas de espín, que serían $^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}$, $^3T_{1g} \leftarrow ^3A_{2g}$, y $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}$ en orden creciente de energía, dando lugar en los espectros electrónicos a bandas que normalmen-

te aparecen en los intervalos 5000-13000, 11000-20000 y 19000-29000 cm^{-1} respectivamente⁽¹⁻³⁾. Además pueden aparecer otras bandas debidas a transiciones prohibidas de espín, siendo la más importante entre estas últimas la transición $^1E_g \leftarrow ^3A_{2g}$, que suele aparecer entre 11000 y 15000 cm^{-1} y que puede hacer que se observen dos bandas en el intervalo 11000-20000 cm^{-1} por el acoplamiento espín-órbita entre los términos $^1E_g(D)$ y $^3T_{1g}(F)$ ⁽¹⁻⁵⁾.

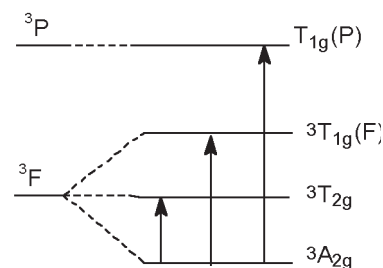


Fig. 8.1

Por otra parte, si se produce una disminución de simetría en torno al átomo metálico como consecuencia de la existencia de diferentes átomos dadores en torno al Ni(II), esto puede provocar desdoblamientos en los términos energéticos existentes en un entorno octaédrico ideal, lo que puede originar bandas más anchas, aparición de hombros o incluso un mayor número de bandas^(1-3,6).

En la mayoría de los espectros de los complejos octaédricos se observan con claridad dos bandas: la primera, correspondiente a la transición $^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}$, da lugar a una banda en torno a 11500 cm^{-1} . La otra banda claramente identificable aparece a mayor energía, en torno a 16000-17000 cm^{-1} y corresponde a la transición $^3T_{1g} \leftarrow ^3A_{2g}$. Finalmente, la banda correspondiente a la transición $^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}$, está oscurecida por el solapamiento con bandas de transferencia de carga y bandas de tránsitos electrónicos del ligando, por lo que es difícil realizar su asignación inequívoca, aunque debe estar situada en torno a 25000-29000 cm^{-1} ⁽¹⁻¹⁷⁾.

TABLA 8.1: Asignación de frecuencias (cm^{-1}) para los espectros de los complejos octaédricos de níquel(II)

	$^3T_{1g}(P) \leftarrow ^3A_{2g}$	$^3T_{1g} \leftarrow ^3A_{2g}$	$^3T_{2g} \leftarrow ^3A_{2g}$
[Ni(PzAm4DH) ₂] \cdot 2H ₂ O	—	16077	11468
[Ni(HPzAm4DH) ₂](ClO ₄) ₂	25907	17182	11710
[Ni(HPzAm4DH) ₂](NO ₃) ₂ \cdot 2H ₂ O	26042	16835	11494
[Ni(HPzAm4M) ₂](ClO ₄) ₂ \cdot H ₂ O	26316	16234	11468
[Ni(HPzAm4M) ₂](NO ₃) ₂ \cdot EtOH	28249	17007	11792
[Ni(PzAm4E) ₂]	26316	16393	11468
[Ni(HPzAm4E) ₂](ClO ₄) ₂ \cdot 1.5H ₂ O	28090	16835	11390
[Ni(HPzAm4E) ₂](NO ₃) ₂ \cdot 1/2H ₂ O	27933	17007	11416
[Ni(HPzAm4DM) ₂](ClO ₄) ₂ \cdot 2H ₂ O	28249	16234	11710
[Ni(HPzAm4DM) ₂](NO ₃) ₂ \cdot H ₂ O	28409	15873	11468
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](ClO ₄) ₂ \cdot 2H ₂ O	28090	16077	11737
[Ni(HPzAm4Pip) ₂](NO ₃) ₂ \cdot 1.5H ₂ O	25907	16077	11710
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](ClO ₄) ₂ \cdot H ₂ O	28249	16129	11547
[Ni(HPzAm4Hexim) ₂](NO ₃) ₂ \cdot 2H ₂ O	28090	16393	11601

Complejos plano-cuadrados

– Compuestos *plano-cuadrados de Ni(II)*

Los compuestos de índice de coordinación 4 del Ni(II) son diamagnéticos o tienen momentos magnéticos próximos a cero, por lo que se les puede asignar una geometría plano-cuadrada. Dichos complejos presentan tres bandas de absorción en los espectros UV-Vis, correspondientes a los tres tránsitos permitidos de espín.

En un entorno plano-cuadrado regular para complejos con configuración d^8 , se esperan tres transiciones d-d permitidas de espín entre estados singulete (Fig. 8.2), aunque las bandas típicas de las transiciones del metal en los espectros electrónicos suelen estar oscurecidas por bandas de transferencia de carga, y son difíciles de asignar. Un rasgo característico de los complejos plano-cuadrados de Ni(II) es la ausencia de bandas por debajo de 10000 cm^{-1} (en este caso, no se observan bandas por debajo de 15000 cm^{-1}), lo que nos permite diferenciar a los complejos plano-cuadrados de los que presentan otras geometrías^(1-3,15-26).

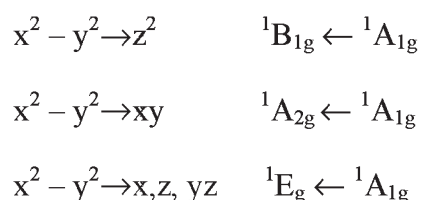


Fig. 8.2

Los espectros de los complejos de níquel(II) presentan varias bandas, como se observa en la Tabla 8.2. La de menor energía, en torno a 16000 cm^{-1} , puede corresponder a la transición ${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$, la que se observa alrededor de 20000 cm^{-1} puede ser debida a la transición ${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ mientras que una tercera banda, próxima a 22000 cm^{-1} , puede asignarse a la transición ${}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$ ^(13,21), aunque esta última banda está solapada con bandas de transferencia de carga^(4,7,20) como la $S \rightarrow \text{Ni(II)}$. Hay que resaltar la dificultad de diferenciar y asignar las transiciones individualmente debido a que los orbitales de los estados excitados están muy próximos en energía, y el orden energético de las transiciones puede variar según la naturaleza de los compuestos^(1,2).

Cabe destacar también que, en el caso del complejo $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})\text{Br}]\text{Br}$, que presenta un momento magnético en torno a 0.5 M.B., su espectro es similar al de los demás complejos plano-cuadrados de Ni(II), lo que parece confirmar que la mejor descripción para su geometría puede ser la de plano-cuadrado con distorsión tetraédrica, como ya se planteaba en la discusión de los valores de las medidas de susceptibilidad magnética.

Las bandas a mayor energía de las que se recogen en la Tabla 8.2 pueden corresponder a transiciones de transferencia de carga y a transferencias electrónicas del ligando del tipo $n \rightarrow \pi^*$ ^(4,7,23).

TABLA 8.2: Asignación de frecuencias (cm^{-1}) para los compuestos plano-cuadrados de níquel(II)

	${}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$	${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$
$[\text{Ni}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	22523	20576	15822
$[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{OAc})]$	21097	19763	15480
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})\text{Br}]\text{Br}$	22831	20408	16393
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Cl}]\text{Cl}$	22831	20408	16077
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}]\text{Br}$	22624	20161	15924

– Complejos plano-cuadrados de Pd(II) y Pt(II)

Los espectros de los complejos plano-cuadrados de paladio(II) y platino(II) son similares a los de níquel(II), aunque las bandas se desplazan a mayores energías y el acoplamiento espín-órbita es más importante en estos metales más pesados⁽¹⁾. Cabe destacar el solapamiento de las bandas d-d en los espectros en fase sólida con bandas de transferencia de carga y bandas de transferencias electrónicas del ligando. Las bandas ${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ y ${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ se encuentran entre 19500 y 23200 cm^{-1} , y están solapadas con bandas de transferencia de carga ligando-metal, como la $S \rightarrow M(\text{II})$. La posición de la banda ${}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$ debe situarse entre 25000 y 30000 cm^{-1} , aunque es difícil de asignar debido a que en esa zona aparecen bandas de transferencia metal-ligando y $n \rightarrow \pi^*$ del ligando que oscurecen la d-d del ión metálico^(27,28).

La relación existente entre $\nu_2 ({}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}) / \nu_1 ({}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g})$, que se recoge en la Tabla 8.3, da unos valores entre 1.08 y 1.13, valores similares a los encontrados para otros complejos plano-cuadrados de Pd(II) y Pt(II)^(33,38), lo cual nos confirma dicha geometría.

TABLA 8.3: Asignación de frecuencias (cm^{-1}) para los espectros de los complejos plano-cuadrados de Pd(II) y Pt(II)

	${}^1E_g \leftarrow {}^1A_{1g}$	ν_2 / ν_1	${}^1B_{1g} \leftarrow {}^1A_{1g}$	${}^1A_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$
$[\text{Pd}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]$	28409	1.13	22124	19589
$[\text{Pd}(\text{PzAm4M})\text{Cl}]$	28571	1.10	22831	20790
$[\text{Pd}(\text{PzAm4E})\text{Cl}] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	28571	1.08	22173	20492
$[\text{Pd}(\text{PzAm4DM})\text{Cl}]$	29070	1.12	22523	20161
$[\text{Pd}(\text{PzAm4Pip})\text{Cl}]$	29412	1.09	22422	20576
$[\text{Pd}(\text{PzAm4Hexim})\text{Cl}]$	30303	1.13	23148	20408
$[\text{Pt}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	29240	1.11	22422	20161

Compuestos pentacoordinados de Ni(II)

Mientras la mayoría de los complejos con coordinación seis son de alto espín, los complejos de índice de coordinación cinco pueden ser de alto y bajo espín⁽¹⁻³⁾.

En la Fig. 8.3 observamos los niveles de energía para las geometrías más comunes con alto espín para un sistema d^8 como el Ni(II):

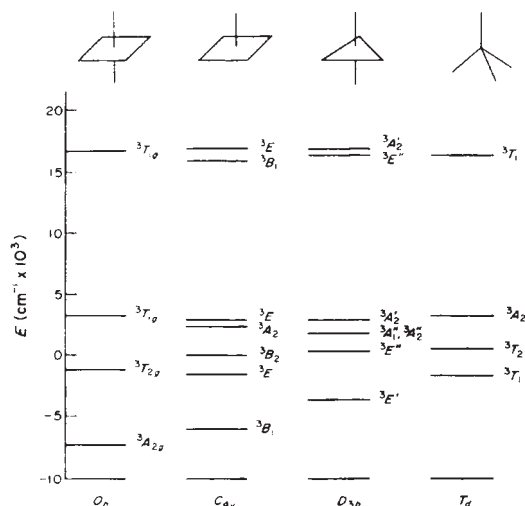


Fig. 8.3

Los compuestos pentacoordinados de Ni(II) de alto espín suelen darse con elementos electronegativos como N y O, y, en muchos casos, con uno o dos iones haluro completando la esfera de coordinación del metal⁽³⁾, como sucede en los complejos aquí descritos.

La mayoría de los complejos obtenidos por reacción de las tiosemicarbazonas sintetizadas con cloruro y bromuro de Ni(II), poseen un índice de coordinación cinco. Por la medida de los momentos magnéticos, sabemos que los complejos que se recogen en la Tabla 8.4 son de alto espín, y los valores medidas de conductividad parecen indicar que los átomos de halógeno están en la esfera de coordinación del metal, por lo que en dichos complejos el Ni(II) debe estar pentacoordinado. Sin embargo, es bastante difícil asignar la geometría exacta de estos complejos, ya que pueden darse dos configuraciones límite en cuanto a la coordinación en torno al metal: pirámide de base cuadrada y bipirámide trigonal⁽¹⁻³⁾, y la adopción e una u otra conformación estará muy condicionada por los requerimientos estéricos de los ligandos⁽³⁾.

Los complejos piramidales cuadrados poseen un nivel fundamental no degenerado 3B_1 con una simetría ideal C_{4v} , y los siguientes niveles energéticos serían, por orden de energía: $^3E < ^3B_2 < ^3A_2 < ^3E$ como consecuencia del desdoblamiento del término 3F .

El desdoblamiento del término 3P en $^3E(P)$ y $^3A_2(P)$ debe dar lugar a bandas de absorción a energías más elevadas^(3,39), que pueden estar oscurecidas por tránsitos electrónicos entre el metal y el ligando y los propios del propio ligando. Los espectros electrónicos de complejos con Ni(II) con entorno piramidal de base cuadrada se caracterizan por presentar una banda en el IR cercano entre 4000 y 9000 cm^{-1} ($^3E \leftarrow ^3B_1$), con las transiciones $^3B_2 \leftarrow ^3B_1$, $^3A_2 \leftarrow ^3B_1$ y $^3E \leftarrow ^3B_1$ situadas entre 8000 y 17000 cm^{-1} por orden creciente de energía⁽¹⁻³⁾.

El espectro electrónico de un complejo bipiramidal trigonal de espín alto con geometría ideal D_{3h} se caracteriza por tener las siguientes bandas en orden creciente de energía^(1,40): la primera banda se sitúa en el intervalo 5000-9000 cm^{-1} ($^3E'' \leftarrow ^3E'$), la segunda suele estar en el rango 10000-13000 cm^{-1} , y corresponde a las transiciones ($^3A_1'' + ^3A_2'' \leftarrow ^3E'$). La siguiente transición está en la región 13000-16000 cm^{-1} ($^3A_2' \leftarrow ^3E'$). Las bandas que corresponden a los tránsitos a los términos $^3E''(P)$ y $^3A_2'(P)$ se localizan habitualmente por encima de 20000 cm^{-1} , por lo que estarán solapadas con bandas de transferencia de carga y tránsitos electrónicos del ligando.

Aunque es difícil asignar la geometría exacta de estos complejos, ya que las bandas que aparecen en las dos disposiciones límite para un entorno pentacoordinado del Ni(II) son similares y, además, lo más probable es que los complejos presenten una situación intermedia entre ambas, las bandas de absorción de los complejos parecen ajustarse mejor a una disposición piramidal cuadrada que a una bipirámide trigonal, al igual que sucede en otros complejos de níquel(II), como los derivados de la 2-formilpirimidina tiosemicarbazona⁽⁸⁾. Así, la tiosemicarbazona actuaría como ligando tridentado ocupando tres posiciones basales de la pirámide de base cuadrada, estando la cuarta posición basal ocupada por un átomo de halógeno. El segundo halógeno ocuparía la posición apical de dicha pirámide. Esta geometría estaría más favorecida que la de bipirámide trigonal por la propia disposición de la molécula de tiosemicarbazona. Los tránsitos asignados al desdoblamiento del término 3F se encuentran recogidos en la Tabla 8.4.

Finalmente, cabe resaltar el caso del complejo $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Cl}_2]$, donde su momento magnético es de 2.3 MB, pero su espectro electrónico presenta una secuencia de bandas similar a la de los complejos plano-cuadrados en el intervalo entre 15000 y 23000 cm^{-1} . Por otra parte, el espectro electrónico de dicho complejo también presenta bandas por debajo de 10000 cm^{-1} , que no corresponden a una disposición plano-cuadrada. Por todo ello, creemos que en el sólido pulverulento obtenido coexisten las especies $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Cl}_2]$, con índice de coordinación 5 en torno al metal, probablemente piramidal de base cuadrada, y $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Cl}]\text{Cl}$, donde el Ni(II) estaría en un entorno plano-cuadrado, como sucede en un derivado similar de la 2-piridinaformamida 3-piperidiltiosemicarbazona⁽¹⁶⁾.

TABLA 8.4: Asignación de las transiciones electrónicas (cm⁻¹) en los complejos pentacoordinados de Ni(II)

	${}^3E \leftarrow {}^3B_1$	${}^3A_2 \leftarrow {}^3B_1$	${}^3B_2 \leftarrow {}^3B_1$	${}^3E \leftarrow {}^3B_1$
[Ni(HPzAm4DH)Cl ₂] \cdot 0.25H ₂ O	15221	11792	10363	7435
[Ni(HPzAm4DH)Br ₂] \cdot 0.25H ₂ O	15015	12107	10526	7463
[Ni(HPzAm4M)Cl ₂]	15175	12151	10460	7553
[Ni(HPzAm4M)Br ₂]	15221	15151	10101	7599
[Ni(HPzAm4E)Cl ₂] \cdot ½H ₂ O	15152	11962	10695	7435
[Ni(HPzAm4E)Br ₂] \cdot ½H ₂ O	15060	11628	10730	7502
[Ni(HPzAm4DM)Cl ₂]	14327	12106	10571	7622

Bibliografía

1. Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2^a Ed. Elsevier. Amsterdam, 1984.
2. Hathaway, B. J. *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, 5, Oxford, 1987.
3. Bailar, J. C.; Emeléus, H. J.; Nyholm, R.; Trotman-Dickenson, A. F. *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1973.
4. Chattopadhyay, S. K.; Chattopadhyay, D.; Banerjee, T.; Kuroda, R.; Ghosh, S. *Polyhedron*, 16(11), 1925, 1997.
5. Afrasiabi, Z.; Sinn, E.; Chen, J.; Ma, Y.; Rheingold, A. L.; Zakharov, L. N.; Rath, N.; Padhye, S. *Inorganica Chimica Acta*, 357, 271, 2004.
6. West, D. X.; Galloway, D. S. *Transition Met. Chem.*, 13, 410, 1988.
7. West, D. X.; Kickwood, M. A. M.; Gebremedhin, H. *Polyhedron*, 12, 1887, 1993.
8. West, D. X.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 17, 568, 1992.
9. West, D. X.; Carlson, C. S.; Whyte, A. C.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 15, 43, 1990.
10. West, D. X.; Makeever, R. M.; Ertem, G.; Scovill, J. P.; Pannell, L. K. *Transition Met. Chem.*, 11, 131, 1986.
11. West, D. X.; Scovill, J. P.; Silverton, J. V.; Bavoso, A. *Transition Met. Chem.*, 11, 123, 1986.
12. West, D. X.; Lewis, N. C. *Transition Met. Chem.*, 12, 365, 1987.
13. Chandra, S. *Polyhedron*, 4(4), 663, 1985.
14. Chandra, S.; Kumar, U. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 219, 2005.
15. Fostiak, L. M.; García, I.; Swearingen, J. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 22, 83 (2003).
16. Ketcham, K. A.; García, I.; Swearingen, J. K.; El-Sawaf, A. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 21, 859, 2002.
17. West, D. X.; Lewis, N. C. *Transition Met. Chem.*, 13, 277, 1988.
18. West, D. X.; Swearingen, J. K.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; El-Sawaf, A. K.; van Meurs, F.; Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E. *Polyhedron*, 18, 2919, 1999.
19. Chungath, K. A.; Kurup, P. M. R. *Synth. React. Inorg. Met.-Org.*, 29(5), 805, 1999.
20. Ackerman, L. J.; Fanwick, P. E.; Green, M. A.; John, E.; Running, W. E.; Swearingen, J. K.; Webb, J. W.; West, D. X. *Polyhedron*, 18, 2759, 1999.
21. Alonso, R.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Pérez, T. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 623, 818, 1997.
22. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Liberta, A. E.; Chen, X.; Willett, R. D. *Transition Met. Chem.*, 18, 221, 1993.
23. West, D. X.; Romack, T. J.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 17, 256, 1992.
24. Garg, B. S.; Kurup, M. R. P.; Jain, S. K.; Bhoon, Y. K. *Transition Met. Chem.*, 16, 111, 1991.
25. Sirota, A.; Sramko, T. *Inorg. Chim. Acta*, 8, 289, 1974.
26. Chandra, S.; Gupta, L.; Tyagi, V. P. *Synth. React. Inorg. Met.-Org.*, 26, 125, 1996.

27. Kovala-Demertzi, D.; Miller, J. R.; Kourkouvelis, N.; Hadjikakou, S. K.; Demertzis, M. A. *Polyhedron*, 18, 1005, 1999.
28. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M.; Yadav, P. N.; Castiñeiras, A.; West D. X. *Transition Met. Chem.*, 24, 642, 1999.
29. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A. Demertzis, M. A.; Papageorgiou, P.; West, D. X. *Polyhedron*, 16(20), 3625, 1997.
30. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Valle, G.; Papageorgiou, P.; West, D. X. *J. Inorg. Biochem.*, 68, 147, 1997.
31. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; Espinosa-Pérez, G.; West, D. X.; Salberg, M. M.; Bain, G. A.; Bloom, P. D. *Polyhedron*, 15(15), 2587, 1996.
32. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Raptopoulou, C. P. *Polyhedron*, 13(12), 1917, 1994.
33. Garg, A.; Tandon, J. P. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 18(7), 705, 1988.
34. Chandra, S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13(1), 89, 1983.
35. Kovala-Demertzi, K.; Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Coluccia, M. *J. Inorg. Biochem.*, 78, 347, 2000.
36. Usha, Chandra, S. *Synth. React. Inorg. Met.-Org.*, 22(10), 1565, 1992.
37. Padhye, S.; Afrasiabi, Z.; Sinn, E.; Fok, J.; Mehta, K.; Rath, N. *Inorg. Chem.*, 44, 1154, 2005.
38. Mukkanti, K.; Pandeya, K. B.; Singh, R. P. *Indian J. Chem.*, 25A, 277, 1986.
39. Teotia, M. P.; Gurtu, J. N.; Rana, V. B. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 821, 1980.
40. Mohan, M.; Sharma, P.; Jha, N. K. *Inorganica Chimica Acta*, 106, 197, 1985.

9. Propiedades luminiscentes

Tanto los ligandos sintetizados como los complejos metálicos de zinc y cadmio(II) obtenidos han sido estudiados desde el punto de vista de sus propiedades fotoluminiscentes, empleando para ello diversas concentraciones de dichos compuestos en disoluciones etanólicas.

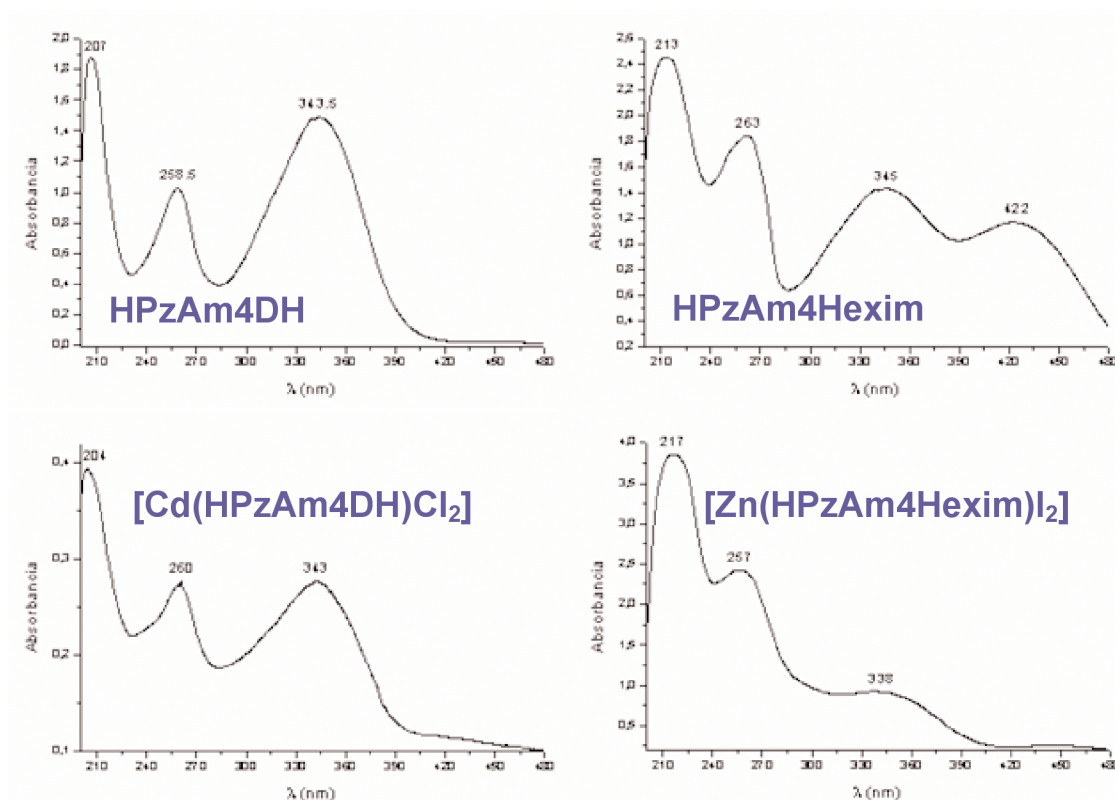


Fig. 9.1: Espectros electrónicos de algunos ligandos y complejos

En primer lugar, se han registrado los espectros electrónicos tanto de los ligandos como de los complejos con zinc y cadmio(II) (Fig. 9.1) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Kontron Instruments Uvikon 810P y empleando etanol como disolvente.

En los espectros resultantes, la banda de absorción de radiación ultravioleta en torno a 260 nm debe corresponder a transitos $\pi \rightarrow \pi^*$ de la pirazina⁽¹⁻³⁾, y apenas varía en los espectros electrónicos de ligandos y complejos de Zn y Cd(II).

En la zona del espectro del UV cercano (300-480 nm) podemos distinguir dos tipos de espectros electrónicos:

1. En los ligandos no disustituídos sobre N(4) y en los complejos con haluros de Zn y Cd(II) del tipo $[M(HL)X_2]$ se aprecia una única banda en dicha zona, en torno a 340 nm, aunque en algunos complejos metálicos del tipo $[M(HL)X_2]$ también se

observa un hombro por encima de 400 nm y que debe corresponder a una transferencia de carga $S \rightarrow M(II)^{(4)}$. En estos compuestos, la banda a 340 nm debe originarse por las contribuciones de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos pirazínico, azometino y tioamida, siendo el orden de energías más habitual: $n \rightarrow \pi^*$ (pirazina) > $n \rightarrow \pi^*$ (azometino) > $n \rightarrow \pi^*$ (tioamida)^(1,5-9).

2. En los espectros electrónicos en etanol de las tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4) y en los complejos metálicos con acetatos de Zn y Cd(II) del tipo $[M(L)(OAc)_2]$ vuelve a aparecer la absorción en torno a 340 nm, pero también se observa otra banda de similar intensidad en torno a 420 nm, como se aprecia en el espectro electrónico de HPzAm4Hexim (Fig. 9.1). La diferencia de los espectros de absorción probablemente es debida sobre todo al distinto comportamiento del grupo tioamida en estos ligandos y complejos respecto a los comentados anteriormente. Así, tal como se veía en el apartado dedicado a la difracción de rayos X de esta Memoria, las tiosemicarbazonas disustituidas libres presentaban una configuración bifurcada (tipo E'), con el hidrógeno hidrazínico sobre N(2), comportándose el enlace C(7)-S como formalmente sencillo, tal como sucede en los complejos $[M(L)(OAc)_2]$, donde la desprotonación del ligando hace que disminuya el carácter de doble enlace C(7)-S. Por lo tanto, en las tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4) y los complejos con acetatos de zinc y cadmio(II), la banda que aparece alrededor de 340 nm debe tener contribuciones de transiciones $n \rightarrow \pi^*$ (pirazina) y $n \rightarrow \pi^*$ (azometino), mientras que la banda de absorción $n \rightarrow \pi^*$ (tioamida) es la que ahora aparece alrededor de 420 nm, tal como sucede en otras tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4)^(9,10).

A continuación, se registraron los espectros de emisión tanto de los ligandos libres como de sus complejos de zinc y cadmio(II) en disoluciones etanólicas 10^{-3} M. Se ha utilizado un espectrofotómetro Jovin Yvon-Spex Fluoromax-2, y las longitudes de onda de excitación empleadas se corresponden con los máximos observados en los espectros de absorción.

De todos los compuestos analizados, exhiben luminiscencia los que se indican en la Tabla 9.1, con máximos de emisión en torno a 470 nm y con longitudes de onda de excitación comprendidas entre 333-383 nm.

De los espectros de emisión de ligandos y complejos podemos extraer la siguiente información:

- Ninguna tiosemicarbazona libre presenta propiedades luminiscentes, aunque sí varios de sus complejos metálicos de zinc y cadmio.
- Exhiben luminiscencia todos los complejos derivados de tiosemicarbazonas disustituidas sobre el nitrógeno tioamida, a excepción de $[Cd(HPzAm4DH)Cl_2]$.
- Los complejos metálicos que presentan luminiscencia se caracterizan por tener al átomo metálico de zinc o cadmio pentacoordinado, actuando la tiosemicarbazona

como ligando tridentado neutro a través de los átomos de nitrógeno pirazínico e imínico y del azufre tiona, estando ocupadas las otras dos posiciones de coordinación por dos átomos de halógeno. En el caso de complejos con acetatos, no se ha observado luminiscencia en ninguno de los casos.

- El desplazamiento de Stokes entre las longitudes de onda de excitación y emisión se sitúa entre 89-119 nm, con lo que las bandas de absorción y emisión apenas se solapan.

El hecho de que ningún ligando tiosemicarbazona libre resulte luminiscente pero sí lo sean algunos de sus complejos de Zn y Cd(II) puede deberse a que, como se ha comprobado empíricamente, la fluorescencia se ve favorecida en moléculas con estructuras rígidas⁽¹¹⁾. El mismo hecho serviría para explicar por qué la luminiscencia se produce fundamentalmente en complejos metálicos con tiosemicarbazonas disustituidas. Sin embargo, según la bibliografía consultada, la fluorescencia puede darse tanto en las tiosemicarbazonas libres como en sus complejos de Zn y Cd(II)^(12,13).

TABLA 9.1: λ de excitación y emisión de los compuestos fluorescentes

Compuesto	λ excitación	λ emisión
[Cd(HPzAm4DH)Cl ₂]	333 4	52
[Zn(HPzAm4DM)Br ₂]	355	470
[Cd(HPzAm4DM)Cl ₂]	350	466
[Cd(HPzAm4DM)Br ₂]	350	466
[Zn(HPzAm4Pip)Cl ₂]	361	474
[Zn(HPzAm4Pip)Br ₂]	362	479
[Cd(HPzAm4Pip)Cl ₂]	350	476
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂]	351	470
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂]	374	470
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	365	475
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]	379	478
[Zn(HPzAm4Hexim)I ₂]	383	476
[Cd(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	359	467
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂]	366	473
[Cd(HPzAm4Hexim)I ₂]	380	469

Como la fluorescencia se presenta en complejos del tipo [M(HL)X₂], la banda de absorción correspondiente al grupo tioamida de cada complejo se encuentra solapada con la que corresponde al grupo azometino, con lo que no podemos determinar si la transición que origina la fluorescencia se produce entre los niveles electrónicos $\pi^* \rightarrow n$ del grupo

azometino, tioamida o una mezcla de ambos. En el caso de producirse la luminiscencia en las tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4) o en los complejos con acetatos de Zn y Cd(II), sí podría haberse determinado la transición responsable del proceso luminiscente.

En la Fig. 9.2 se aprecian dos ejemplos de espectros de emisión y excitación de dos complejos fluorescentes.

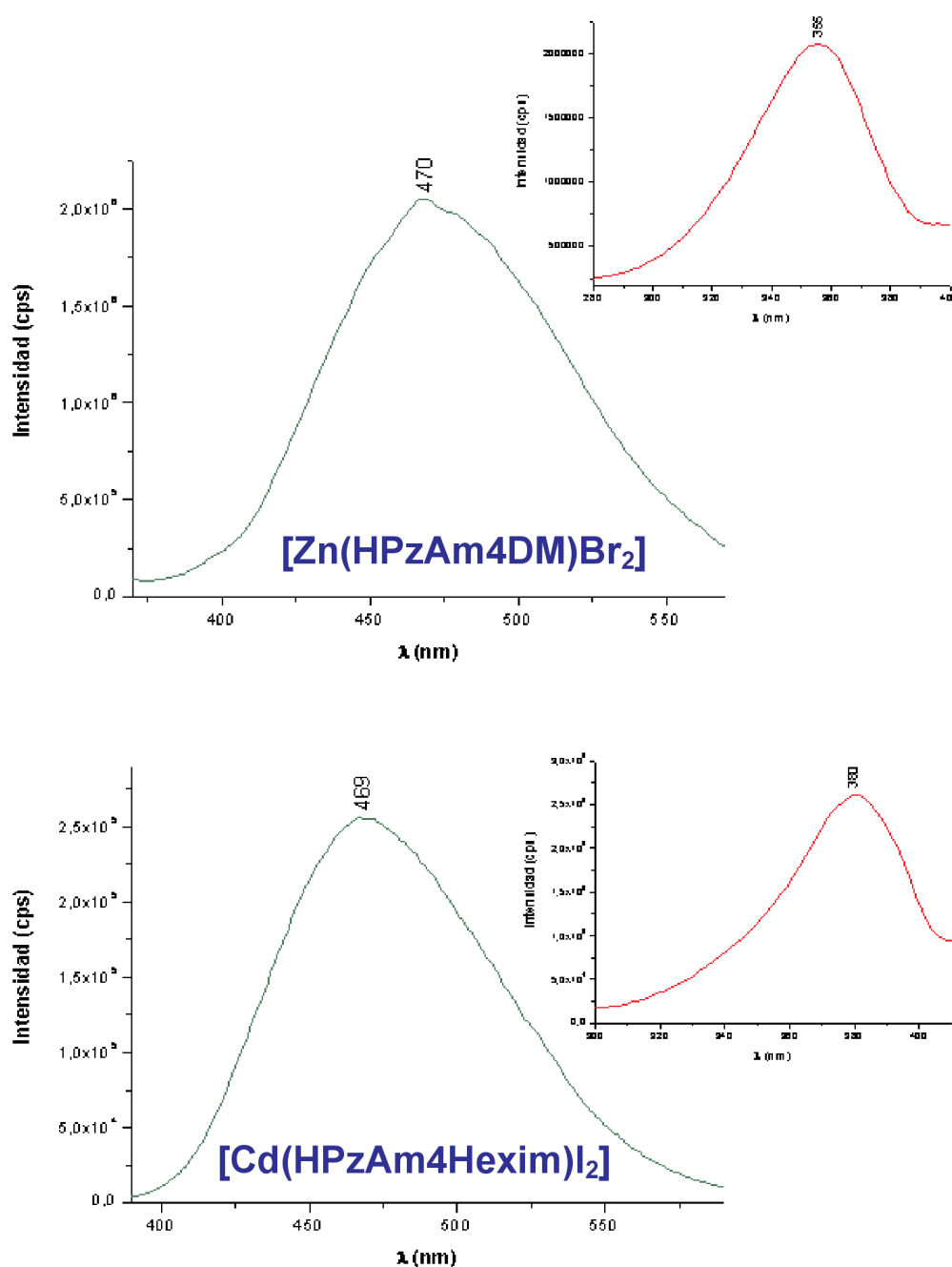


Fig. 9.2: Espectros de excitación y emisión de dos complejos fluorescentes

Bibliografía

1. West, D. X.; Owens, M. D. *Transition Met. Chem.*, 23(1), 87, 1998.
2. West, D. X.; Carlson, C. S.; Liberta, A. E.; Scovill, J. P. *Transition Met. Chem.*, 15(5), 383, 1990.
3. Rao, C. N. *Espectroscopía ultravioleta y visible*, 1^{ra} Ed., Editorial Alhambra. España, 1970.
4. Ackerman, L. J.; Webb, J. W.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 24(5), 558, 1999.
5. Beraldo, H.; Nacif, W. F.; Teixeira, L. R.; Rebouças, J. S. *Transition Met. Chem.*, 27, 85, 2002.
6. West, D. X.; Swearingen, J. K.; El-Sawaf, A. K. *Transition Met. Chem.*, 25, 80, 2000.
7. Rebolledo, A. P.; Vieites, M.; Gambino, D.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Zani, C. L.; Souza-Fagundes, E. M.; Teixeira, L. R.; Batista, A. A.; Beraldo, H. *J. Inorganic Biochem.*, 99, 698, 2005.
8. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Valle, G.; Papageorgiou, A. *J. Inorg. Biochem.*, 68(2), 147, 1997.
9. Swearingen, J. K.; Kaminsky, W.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 27, 724, 2002.
10. Ketcham, K. A.; García, I.; Swearingen, J. K.; El-Sawaf, A. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 21, 859, 2002.
11. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*, 5^a Ed. McGraw-Hill Interamericana de España. Madrid, 2001.
12. Yu, Y.; Lin, L. R.; Yang, K. B.; Zhong, X.; Huang, R. B.; Zheng, L. S. *Talanta*, 69, 103, 2006.
13. Xue, Z. M.; Tian, Y. P.; Wang, D.; Jiang, M. H. *Dalton Trans.*, 1373, 2003.

10. Medida de conductividad molar

La medida de la conductividad molar de disoluciones 10^{-3} M de los complejos se revela como un método experimental de estudio que nos permite conocer el comportamiento ionóforo de dichos compuestos y determinar la existencia, en algunos casos, de especies iónicas en fase sólida, lo que constituye una importante información para la dilucidación de la estructura de dichos compuestos cuando no es posible hacer un análisis estructural por difracción de rayos X de los mismos.

La selección de un disolvente para estudios de conductividad molar requiere una alta facilidad de purificación, alta constante dieléctrica, baja viscosidad y conductividad específica, y nula o muy baja capacidad dadora⁽¹⁾.

En cualquier caso, en todo estudio de conductividad molar, debe tenerse en cuenta no solamente la posibilidad de coordinación del disolvente sino, sobre todo, la existencia en la disolución de equilibrios tales como intercambio de ligando, en particular cuando se desplaza un ligando aniónico por un disolvente neutro, fenómenos de solvólisis con desplazamiento del protón por parte del disolvente, etc., que pueden dar lugar a cambios en el tipo de electrolito⁽¹⁾.

El disolvente escogido para realizar los estudios de conductividad ha sido DMF, que posee una constante dieléctrica elevada (36.7) y una viscosidad relativamente baja ($0.796 \text{ g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)^(1,2) y es uno de los pocos disolventes en que son solubles todos los complejos. La principal desventaja de este disolvente es su gran capacidad dadora hacia los iones metálicos, que frecuentemente conduce a desplazamiento de ligandos aniónicos, cambiando el tipo de electrolito⁽¹⁾.

Los estudios sobre la conductividad en DMF nos indican que un valor en el intervalo de $65\text{--}90 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ corresponde a un electrolito 1:1, mientras que un valor de $130\text{--}170 \text{ Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ corresponde a un electrolito 2:1^(1,2).

En la Tabla 10.1 se muestran las conductividades obtenidas para los ligandos y en las Tablas 10.2 a 10.7 los valores obtenidos para los complejos asignados como no electrolitos sintetizados en este Trabajo.

TABLA 10.1: Conductividades de los ligandos en DMF

	CONDUCTIVIDADES ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
HPzAm4DH	3.92
HPzAm4M	3.18
HPzAm4E	2.70
HPzAm4DM	2.43
HPzAm4Pip	1.59
HPzAm4Hexim	4.81

TABLA 10.2: Conductividades de los complejos no electrolitos de HPzAm4DH en DMF

	CONDUCTIVIDADES ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
$[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.54
$[\text{Pd}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]$	12.84
$[\text{Pt}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	16.51
$[\text{Zn}(\text{PzAm4DH})(\text{OAc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5.75
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2]$	12.06
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]$	14.87
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]$	100.1
$[\text{Cd}(\text{PzAm4DH})(\text{OAc})_2]$	6.14
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2]$	22.3
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]$	26.5
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]$	25.7
$[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2]$	16.83
$[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]$	16.20
$[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]$	17.98

TABLA 10.3: Conductividades de los complejos no electrolitos de HPzAm4M en DMF

	CONDUCTIVIDADES ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
$[\text{Ni}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})]\cdot \text{H}_2\text{O}$	2.95
$[\text{Pd}(\text{PzAm4M})\text{Cl}]$	7.54
$[\text{Zn}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})_2]$	5.80
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4M})\text{Cl}_2]$	14.34
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4M})\text{Br}_2]$	16.84
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4M})\text{I}_2]$	4.02
$[\text{Cd}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	23.2
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{Cl}_2]$	25.1
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{Br}_2]$	27.3
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{I}_2]$	20.8
$[\text{Hg}(\text{HPzAm4M})\text{Cl}_2]$	27.7

Tabla 10.4: Conductividades de los complejos no electrolitos de HPzAm4E en DMF

	CONDUCTIVIDADES ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
[Ni(PzAm4E)(OAc)]	2.11
[Ni(PzAm4E) ₂]	2.21
[Pd(PzAm4E)Cl] $\cdot\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	3.75
[Zn(PzAm4E)(OAc)] ₂	3.47
[Zn(HPzAm4ME)Cl ₂]	11.75
[Zn(HPzAm4E)Br ₂]	16.46
[Zn(PzAm4E)I] ₂	100.7
[Cd(PzAm4E)(OAc)] ₂ $\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.44
[Cd(HPzAm4E)Cl ₂]	22.1
[Cd(HPzAm4E)Br ₂]	25.1
[Cd(HPzAm4E)I ₂]	24.1
[Hg(HPzAm4E)Cl ₂]	20.83
[Hg(HPzAm4E)Br ₂]	18.85

TABLA 10.5: Conductividades de los complejos no electrolitos de HPzAm4DM en DMF

	CONDUCTIVIDADES ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
[Pd(PzAm4DM)Cl]	2.20
[Zn(PzAm4DM)(OAc)] ₂ $\cdot\text{EtOH}$	11.73
[Zn(HPzAm4DM)Cl ₂]	22.7
[Zn(HPzAm4DM)Br ₂]	36.5
[Zn(HPzAm4DM)I ₂]	108.6
[Cd(PzAm4DM)(OAc)] ₂	1.84
[Cd(HPzAm4DM)Cl ₂]	14.80
[Cd(HPzAm4DM)Br ₂]	14.54
[Cd(HPzAm4DM)I ₂]	22.7
[Hg(HPzAm4DM)Cl ₂]	20.9
[Hg(HPzAm4DM)Br ₂]	25.8
[Hg(HPzAm4DM)I ₂]	25.0

TABLA 10.6: Conductividades de los complejos no electrolitos de HPzAm4Pip en DMF

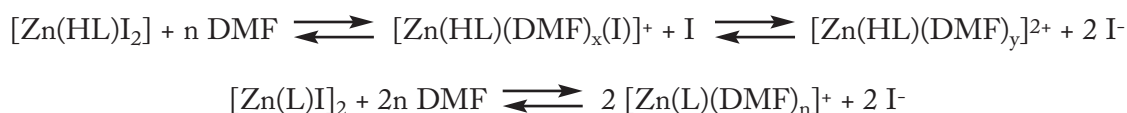
	CONDUCTIVIDADES ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
[Pd(PzAm4Pip)Cl]	8.26
[Zn(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	3.30
[Zn(HPzAm4Pip)Cl ₂]	20.9
[Zn(HPzAm4Pip)Br ₂]	29.8
[Cd(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	3.31
[Cd(HPzAm4Pip)Cl ₂]	14.48
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂]	16.57
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂]	21.4
[Hg(HPzAm4Pip)Cl ₂]	30.1
[Hg(HPzAm4Pip)Br ₂]	29.8
[Hg(HPzAm4Pip)I ₂]	26.6

TABLA 10.7: Conductividades de los complejos no electrolitos de HPzAm4Hexim en DMF

	CONDUCTIVIDADES ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)
[Pd(PzAm4Hexim)Cl]	9.09
[Zn(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂	3.67
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	15.68
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]	30.2
[Zn(HPzAm4Hexim)I ₂]	102.3
[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂ ·H ₂ O	3.42
[Cd(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	11.81
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂]	15.27
[Cd(HPzAm4Hexim)I ₂]	22.1
[Hg(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	29.8
[Hg(HPzAm4Hexim)Br ₂]	28.7
[Hg(HPzAm4Hexim)I ₂]	32.4

Los valores de conductividades para los ligandos y los complejos neutros sintetizados están dentro de los valores esperados para compuestos no electrolitos, excepto en cuatro complejos obtenidos por reacción con ZnI_2 ($[\text{Zn}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]$, $[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{I}_2]$, $[\text{Zn}(\text{HPzAm4DM})\text{I}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{HPzAm4Hexim})\text{I}_2]$) y el del complejo $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$.

Los compuestos $[\text{Zn}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]$, $[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{I}_2]$, $[\text{Zn}(\text{HPzAm4DM})\text{I}_2]$ y $[\text{Zn}(\text{HPzAm4Hexim})\text{I}_2]$ presentan conductividades próximas en torno a $100 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, que sería un valor intermedio entre electrolitos 1:1 y 1:2, aunque, debido a los resultados obtenidos mediante otras técnicas, creemos que dichos complejos en estado sólido son neutros. Los valores de las conductividades de estos complejos pueden deberse a desplazamiento de los ligandos aniónicos yodo por moléculas de disolvente, como se puede ver en este esquema:

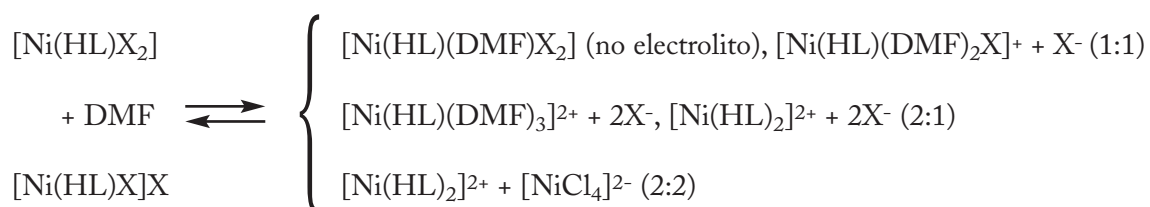


En el caso de los complejos con haluros de níquel(II), sus valores de conductividad están próximos al valor mínimo del intervalo considerado para electrolitos 1:1, por lo que interpretaremos conjuntamente el comportamiento tanto de compuestos neutros como aniónicos en compuestos obtenidos con dichos haluros. Las conductividades de dichos compuestos se recogen en la tabla 10.8.

TABLA 10.8: Conductividades en DMF de complejos con haluros de níquel(II)

	CONDUCTIVIDADES ($\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	39.6
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	72.1
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})\text{Cl}_2]$	39.4
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})\text{Br}_2]$	57.2
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})\text{Cl}_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	25.2
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})\text{Br}_2] \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	56.6
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})\text{Cl}_2]$	39.3
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})\text{Br}]\text{Br}$	64.3
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Cl}]\text{Cl}$	48.0
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}]\text{Br}$	67.0
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})\text{Cl}_2]$	26.1

De los complejos que se recogen en la tabla, sólo el $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})\text{Br}]\text{Br}$ y los derivados del ligando HPzAm4Pip son aniónicos, como se deduce de los datos obtenidos aplicando otras técnicas de caracterización. Sin embargo, todos los compuestos obtenidos por reacción con NiBr_2 presentan unas conductividades entre 56.6 y 72.1 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, que están rozando el límite de lo que se puede considerar o no electrolito, con un comportamiento en disolución que parece idéntico tanto en complejos neutros como aniónicos. El mismo tipo de comportamiento se produce con los complejos obtenidos por reacción de los ligandos con NiCl_2 , aunque éstos presentan unas conductividades menores, con valores entre 25.2 y 48.0 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, que indicarían que no se trata de compuestos iónicos, aunque consideramos que el $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Cl}]\text{Cl}$ sí lo es en estado sólido. Los valores de la conductividad de todos estos compuestos los podemos interpretar basándonos en la capacidad coordinante de la DMF y en la tendencia del Ni(II) a formar complejos octaédricos a partir de los compuestos plano-cuadrados o pentacoordinados de partida. Así, se podrían encontrar en disolución, entre otras, las especies que se recogen a continuación:



Como vemos, en disolución pueden coexistir desde especies neutras hasta electrolitos 2:2, lo que puede explicar los valores encontrados para la conductividad de esos complejos, tal como sucede en otros casos vistos en la bibliografía consultada⁽³⁻⁶⁾.

Por lo que se refiere a los complejos de Ni(II) con percloratos o nitratos como contraiones (Tabla 10.9), los valores de conductividad se sitúan entre 108.9 y 165.0 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$, que son mayores que los esperados para electrolitos 1:1 y están próximos o superan los 130 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ que cabe esperar para el caso de electrolitos 1:2. En este caso, la magnitud de las medidas de conductividad nos confirma que los aniones nitrato y perclorato se encuentran fuera de la esfera de coordinación del Ni(II).

Con objeto de precisar el comportamiento de los complejos que presentan conductividades distintas de las esperadas en DMF, se midió la conductividad molar de dichos compuestos en disoluciones 10^{-3} M en metanol seco, en agua desionizada y en acetonitrilo, disolventes que presentan constantes dieléctricas de 32.6, 78.4 y 36.2 respectivamente.

En general, en metanol seco los electrolitos 1:1 presentan valores de conductividad molar de 80-115 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ y los electrolitos 1:2 de 160-220 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. En agua desionizada estos valores son de 118-131 y 235-273 $\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ para electrolitos 1:1 y 1:2, respectivamente, mientras que en acetonitrilo el intervalo esperado para electrolitos 1:1 se sitúa entre 120-160 y para electrolitos 1:2 entre 220-300^(1,2).

TABLA 10.9: Conductividades en DMF de complejos octaédricos de níquel(II) con perclorato y nitrato como contraiones

CONDUCTIVIDADES ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{ClO}_4)_2$	131.1
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	108.9
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	148.1
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4M})_2](\text{NO}_3)_2\cdot\text{EtOH}$	132.2
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	165.0
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{NO}_3)_2\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	142.5
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	159.2
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DM})_2](\text{NO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	118.2
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	140.0
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})_2](\text{NO}_3)_2\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	120.8
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})_2](\text{ClO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$	149.3
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Hexim})_2](\text{NO}_3)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	123.8

TABLA 10.10: Conductividades en metanol, agua y acetonitrilo

	CONDUCTIVIDADES ($\text{Ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)		
	METANOL	AGUA	ACETONITRILLO
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4DH})\text{I}_2]$	109.6	267	18.03*
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]\cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$	160.9	196.1	5.15*
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4DM})\text{I}_2]$	114.3	190.4	47.2
$[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Cl}]\text{Cl}$	125.1	258	1.86*
$[\text{Zn}(\text{HPzAm4Hexim})\text{I}_2]$	105.4	178.5	38.8

*: *poco soluble*

Como puede observarse en la Tabla 10.10, los valores de conductividad molar encontrados para las disoluciones metanólicas y acuosas pueden adscribirse a electrolitos 1:1 e incluso 1:2, lo que puede interpretarse de forma similar a lo postulado para las disoluciones 10^{-3} M en DMF, por desplazamiento de ligandos aniónicos de la esfera de coordinación del metal por parte de disolventes dadores⁽⁵⁾.

Por lo que se refiere a las medidas de conductividad llevadas a cabo en acetonitrilo, los valores de las mismas para estos complejos corresponden a los esperados para especies neutras, aunque hay que indicar que sólo los complejos $[\text{Zn}(\text{HPzAm4DM})\text{I}_2]$ y

$[\text{Zn}(\text{HPzAm4Hexim})\text{I}_2]$ se pueden considerar totalmente solubles en una disolución 10^{-3} M en acetonitrilo, lo que estaría de acuerdo con la asignación estructural que hemos realizado. Por lo que se refiere a la medida de las conductividades de los otros compuestos en este disolvente, no deben considerarse concluyentes, ya que presentan escasa solubilidad en el mismo.

En el caso del complejo $[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2$, que también presenta un valor de conductividad distinto del esperado en DMF, no pudimos medir su conductividad en estos disolventes al no disponer de la cantidad suficiente de dicho compuesto.

Bibliografía

1. Geary, W. J. *Coord. Chem. Rev.*, 7, 81, 1971.
2. Girolami, G. S.; Rauchfuss, T. B.; Angelici R. J., *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry: A Laboratory Manual*, 3^a ed., University Science Books, USA, 1998.
3. Chandra, S. *Polyhedron*, 4(4), 663, 1985.
4. Koch, K. R. *J. Coord. Chem.*, 22, 289, 1991.
5. Iskander, M. F.; El-Sayed, L.; Zaki, K. I. *Transition Met. Chem.*, 4, 225, 1979.
6. West, D. X.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 17, 568, 1992.

11. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear

En la discusión de estos espectros se tendrá en cuenta la numeración siguiente (Fig. 11.1):

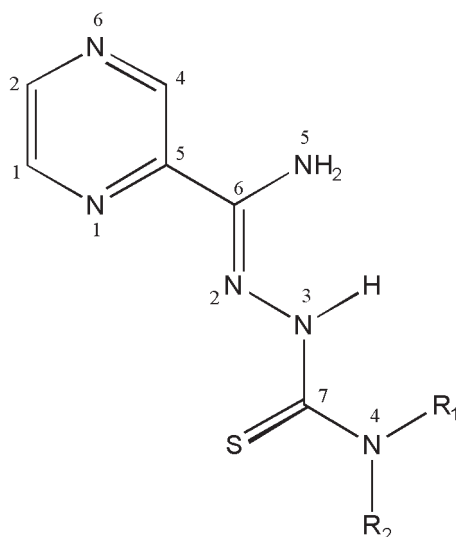


Fig. 11.1

11.1. Espectros de ^1H

Los espectros de RMN de protón se realizaron disolviendo las muestras en $\text{DMSO}-d_6$ con los siguientes objetivos:

1. Caracterización de los ligandos y sus correspondientes complejos.
2. Observación de los desplazamientos de las señales del ligando con objeto de poder deducir cómo se produce su coordinación al centro metálico.
3. Determinar la forma en que se encuentran los ligandos y sus complejos: identificar si el ligando está o no desprotonado, la presencia de distintos isómeros conformacionales, etc.

La asignación de estos espectros está basada en datos recogidos en la bibliografía y en otros estudios sobre tiosemicarbazonas realizadas en este Grupo de Investigación⁽¹⁻⁴⁶⁾. Los espectros unidimensionales de RMN se procesaron con el programa MestRe-C 2.3a⁽⁴⁷⁾, mientras que los espectros bidimensionales se analizaron con MestRe-C 4.9.9.6⁽⁴⁸⁾.

TABLA 11.1: Asignación de los espectros de RMN ^1H (δ , ppm) para HPzAm4DH y sus complejos

	H1	H2	H4	N3H	N4H	N5H
HPzAm4DH	8.59(dd)	8.65(d)	9.67(s)	10.14(s)	7.96(s) 7.99(s)	6.94(s)
[Pd(PzAm4DH)Cl]	8.53(dd)	8.92(d)	9.24(s)	–	6.74(s)	7.43(s)
[Pt(PzAm4DH)Cl]·1.5H ₂ O	8.79(dd)	8.88(d)	9.12(s)	–	7.01(s,a)	7.41(s,a)
[Zn(PzAm4DH)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O	8.50(s)	8.86(s)	9.40(s,a)	–	6.20(s,a)	6.96(s,a)
[Zn(HPzAm4DH)Cl ₂]	8.59(m)	8.65(d)	9.67(d)	10.14(s)	7.97(s) 8.00(s)	6.94(s)
[Zn(HPzAm4DH)Br ₂]	8.59(m)	8.65(d)	9.67(d)	10.14(s)	7.97(s) 8.00(s)	6.94(s)
[Zn(HPzAm4DH)I ₂]	8.59(m)	8.65(d)	9.65(d)	10.13(s)	7.95(s) 7.97(s)	6.94(s)
[Cd(PzAm4DH)(OAc)] ₂	8.47(s,a)	8.83(s,a)	9.23(s,a)	–	6.12(s)	6.88(s,a)
[Cd(HPzAm4DH)Cl ₂]	8.60(m)	8.66(d)	9.67(d)	10.19(s)	8.02(s) 8.05(s)	6.96(s)
[Cd(HPzAm4DH)Br ₂]	8.60(m)	8.66(d)	9.67(d)	10.18(s)	8.02(s,a)	6.96(s)
[Cd(HPzAm4DH)I ₂]	8.60(dd)	8.66(d)	9.67(d)	10.16(s)	7.99(s) 8.00(s)	6.95(s)
[Hg(HPzAm4DH)Cl ₂]	8.67(m)	8.75(d)	9.70(d)	11.13(s)	8.87(s) 9.04(s)	7.32(s)
[Hg(HPzAm4DH)Br ₂]	8.66(m)	8.74(d)	9.69(s)	11.09(s)	8.84(s) 8.90(s)	7.28(s)
[Hg(HPzAm4DH)I ₂]	8.65(m)	8.73(d)	9.70(d)	10.94(s)	8.75(s,a)	7.23(s)

(s): singlete, (s,a): señal ancha, (d): doblete, (dd): doble doblete, (m): multiplete

TABLA 11.2: Asignación de los espectros de RMN ^1H (δ , ppm) para HPzAm4M y sus complejos

	H1	H2	H4	N3H	N4HN	5H	CH ₃
HPzAm4M	8.60(m)	8.66(d)	9.71(s)	10.16(s)	8.43(c)	6.92(s)	3.02(d)
[Pd(PzAm4M)Cl]	8.54(dd)	8.93(d)	9.26(d)	–	7.17(c)	7.52(s)	2.83(d)
[Pd(PzAm4M)Cl] (cristalino)	8.54(m)	8.93(d)	9.25(s,a)	–	7.19(c)	7.55(s)	2.82(d)
[Zn(PzAm4M)(OAc)] ₂	8.49(s,a)	8.85(d)	9.33(s)	–	6.52(s,a)	7.07(s,a)	2.86(d)
[Zn(HPzAm4M)Cl ₂]	8.60(m)	8.66(d)	9.71(d)	10.16(s)	8.43(c)	6.93(s)	3.02(d)
[Zn(HPzAm4M)Br ₂]	8.60(m)	8.66(d)	9.71(d)	10.16(s)	8.43(m)	6.92(s)	3.02(d)
[Zn(HPzAm4M)I ₂]	8.60(m)	8.66(d)	9.71(s)	10.16(s)	8.42(m)	6.92(s)	3.02(d)
[Cd(PzAm4M)(OAc)] ₂ ·3H ₂ O	8.48(s,a)	8.85(s,a)	9.30(s,a)	–	6.51(c)	6.91(s)	2.85(d,a)
[Cd(HPzAm4M)Cl ₂]	8.60(m)	8.66(d)	9.71(s)	10.16(s)	8.43(c)	6.92(s)	3.02(d)
[Cd(HPzAm4M)Br ₂]	8.60(s,a)	8.66(s,a)	9.71(s)	10.17(s)	8.43(m)	6.92(s)	3.02(d)
[Cd(HPzAm4M)I ₂]	8.60(m)	8.66(d)	9.71(s)	10.17(s)	8.43(c)	6.93(s)	3.02(d)
[Hg(HPzAm4M)Cl ₂]	8.67(s)	8.74(s)	9.70(s)	10.92(s)	9.07(s,a)	7.30(s)	3.13(d)

(s): singlete, (s,a): señal ancha, (d): doblete, (dd): doble doblete, (m): multiplete

TABLA 11.3: Asignación de los espectros de RMN ^1H (δ , ppm) para HPzAm4E y sus complejos

	H1	H2	H4	N3H	N4H	N5H	CH ₂	CH ₃
HPzAm4E	8.59(dd)	8.66(d)	9.70(d)	10.09(s)	8.49(t)	6.93(s)	3.60(m)	1.14(t)
[Pd(PzAm4E)Cl] \cdot 1/2H ₂ O	8.54(m)	8.92(d)	9.25(d)	–	7.20(t)	7.49(s)	3.28(m)	1.08(t)
[Zn(PzAm4E)(OAc)] ₂	8.49(s,a)	8.84(d)	9.33(s,a)	–	6.48(s,a)	7.03 (s)	3.38(m,o)	1.11(m)
[Zn(HPzAm4E)Cl ₂]	8.59(m)	8.66(d)	9.70(d)	10.09(s)	8.48(t)	6.94(s)	3.59(m)	1.14(t)
[Zn(HPzAm4E)Br ₂]	8.59(m)	8.66(d)	9.69(d)	10.08(s)	8.48(t)	6.94(s)	3.59(m)	1.14(t)
[Zn(PzAm4E)] ₂	8.57(m)	8.96(d)	9.40(s)	–	6.69(t)	7.24(s)	3.39(s,a,o)	1.11(t)
[Cd(PzAm4E)(OAc)] ₂ \cdot 2H ₂ O	8.46(s,a)	8.77(s,a)	9.25(s)	–	6.44(t)	6.86(s)	3.36(s,a,o)	1.12(t)
[Cd(HPzAm4E)Cl ₂]	8.60(s)	8.66(s)	9.69(s)	10.10(s)	8.50(t)	6.94(s)	3.59(m)	1.14(t)
[Cd(HPzAm4E)Br ₂]	8.60(s,a)	8.66(d)	9.70(s)	10.10(s)	8.49(t)	6.94(s)	3.60(m)	1.15(t)
[Cd(HPzAm4E)] ₂	8.60(s,a)	8.66(d)	9.70(s)	10.10(s)	8.49(t)	6.94(s)	3.60(m)	1.14(t)
[Hg(HPzAm4E)Cl ₂]	8.67(s)	8.75(s)	9.70(s)	10.84(s,a)	9.16(s,a)	7.30(s)	3.63(m)	1.20(t)
[Hg(HPzAm4E)Br ₂]	8.67(s,a)	8.75(d)	9.71(s)	10.77(s,a)	9.11(s,a)	7.25(s)	3.64(m)	1.19(t)

(s): singlete, (s,a): señal ancha, (d): doblete, (dd): doble doblete, (m): multiplete, (o): oculto

TABLA 11.4: Asignación de los espectros de RMN ^1H (δ , ppm) para HPzAm4DM y sus complejos

	H1	H2	H4	N3H	N5H	Me
HPzAm4DM	8.66(s,a)	8.85(s,a)	9.30(s)	12.64** (s,a)	6.85(s)	3.19(s)
[Pd(PzAm4DM)Cl]	8.51(d)	8.90(d)	9.24(s)	–	7.53(s)	3.12(s)
[Zn(PzAm4DM)(OAc)] ₂ ·EtOH	8.49(s,a)	8.84(d)	9.32(s)	–	7.07(s)	3.16(s)
[Zn(HPzAm4DM)Cl ₂]	8.71(s,a)	9.00(s,a)	9.45(s)	10.69(s,a)	8.19(s,a)	3.29(s)
[Zn(HPzAm4DM)Br ₂]	8.73(s,a)	9.04(s,a)	9.49(s)	10.57(s,a)	8.17(s,a)	3.30(s)
[Zn(HPzAm4DM)I ₂]	8.65(s,a)	9.06(s,a)	9.55(s)	(o,i)	8.33(s,a)	3.33(s)
[Cd(PzAm4DM)(OAc)] ₂	8.49(s)	8.86(s)	9.32(s)	–	6.94(s,a)	3.20(s,a)
[Cd(HPzAm4DM)Cl ₂]	8.72(s,a)	9.06(d)	9.48(s)	10.38(s,a)	8.14(s,a)	3.35(s)
[Cd(HPzAm4DM)Br ₂]	8.74(s)	9.08(s)	9.48(s)	10.34(s,a)	8.11(s,a)	3.35(s)
[Cd(HPzAm4DM)I ₂]	8.76(s)	9.10(s)	9.49(s)	10.36(s,a)	8.17(s,a)	3.36(s)
[Cd(PzAm4DM)I] _n (cristalino)	8.63(s,a)	8.92(s,a)	9.35(s)	–	7.00(s,a)	3.19(s)
[Hg(HPzAm4DM)Cl ₂]	8.77(s,a)	8.92(d)	9.28(s)	(o,i)	8.21(s,a)	3.28(s)
[Hg(HPzAm4DM)Br ₂]	8.76(s,a)	8.92(d)	9.26(s)	(o,i)	8.24(s,a)	3.28(s)
[Hg(HPzAm4DM)I ₂]	8.76(s,a)	8.90(d)	9.24(s)	(o,i)	8.20(s,a)	3.28(s)
[Hg(PzAm4DM)I] _n (cristalino)	8.67(s)	8.76(s)	9.11(s)	–	7.00(s)	3.14(s)

(s): *single*, (s,a): *señal ancha*, (d): *doble*, (m): *multi*, (o): *oculto*, (i): *intercambio disolvente*

Tabla 11.5: Asignación de los espectros de RMN ^1H (δ , ppm) para HPzAm4Pip y sus complejos

	H1	H2	H4	N3H	N5H	H _a	H _b	H _c
HPzAm4Pip	8.84 (s,a)	8.87(s,a)	9.31(s,a)	12.77** (s)	6.89(s,a)	3.86(s,a)	1.45(s,a)	1.61(s,a)
[Pd(PzAm4Pip)Cl]	8.52(m)	8.90(d)	9.24(s)	—	7.58(s)	3.64(m)	1.54(s,a)	1.54(s,a)
[Zn(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	8.50(s)	8.84(d)	9.32(s)	—	7.11(s)	3.80(m)	1.48(m)	1.59(m)
[Zn(HPzAm4Pip)Cl ₂]	8.77(s,a)	8.99(s,a)	9.43(s,a)	10.82(s,a,o)	8.04(s,a)	3.87(s)	1.57(m)	1.62(m)
[Zn(HPzAm4Pip)Br ₂]	8.74(s,a)	9.04(s)	9.49(s,a)	10.74(s,a,o)	8.12(s,a)	3.89(s)	1.58(m)	1.64(m)
[Cd(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	8.48(s,a)	8.84(s,a)	9.31(s,a)	—	6.94(s)	3.85(s)	1.50(m)	1.60(m)
[Cd(HPzAm4Pip)Cl ₂]	8.70(s,a)	9.05(s,a)	9.47(s,a)	10.44(s,a,o)	8.03(s,a))	3.92(m)	1.58(m)	1.65(m))
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂]	8.73(s)	9.07(s)	9.48(s)	10.60(s,a,o)	8.08(s,a)	3.92(s)	1.60(m,a)	1.60(m,a)
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂] DMSO (cristalino)	8.73(s)	9.03(s)	9.45(s)	10.43(s,a,o)	7.92(s,a)	3.91(s)	1.58(m)	1.65(m)
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂]	8.74(s)	9.08(s)	9.48(s)	10.60(s,a,o)	8.07(s,a)	3.93(m)	1.59(m)	1.65(t)
[Hg(HPzAm4Pip)Cl ₂]	8.78(s)	8.92(d)	9.30(s)	(o,i)	8.26(s,a)	3.83(s,a)	1.58(m)	1.58(m)
[Hg(HPzAm4Pip)Br ₂]	8.76(s)	8.90(d)	9.26(s)	(o,i)	8.16(s,a)	3.82(t)	1.57(m)	1.62(m)
[Hg(HPzAm4Pip)I ₂]	8.77(s)	8.90(d)	9.26(s)	11.28(s,o,i)	8.15(s,a)	3.82(s,a)	1.58(m)	1.58(m)

(s): singletes, (s,a): señal ancha, (d): doblete, (t): triplete, (m): multiplete, **: protón en N(2), (o): ocluido, (i): intercambio disolvente

TABLA 11.6: Asignación de los espectros de RMN ^1H (δ , ppm) para HPzAm4Hexim y sus complejos

	H1	H2	H4	N3H	N5H	H _a	H _b	H _c
HPzAm4Hexim	8.85(s,a)	8.86(s,a)	9.30(s)	12.79 ^{*(s)}	6.87(s)	3.84(s,a)	1.71(s,a)	1.47(s,a)
[Pd(PzAm4Hexim)Cl]	8.49(m)	8.88(d)	9.22(s)	7.45(s)	1.70 (m)	1.49(m)		
[Zn(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂	8.46(s,a)	8.80(d)	9.27(s)	—	6.98(s,a)	3.79(t)	1.72(m)	1.47(m)
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	8.71(s,a)	8.98(s,a)	9.42(s,a)	(o,i)	7.90(s,a)	3.86(s,a)	1.76(s,a)	1.50(s,a)
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]	8.76(s,a)	9.05(s,a)	9.51(s,a)	(o,i)	8.16(s,a)	3.87(s,a)	1.76(s,a)	1.50(s,a)
[Zn(HPzAm4Hexim)I ₂]	8.72(s,a)	9.09(s,a)	9.56(s,a)	(o,i)	8.31(s,a)	3.89(s,a)	1.78(s,a)	1.51(s,a)
[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂ ·H ₂ O	8.43(s,a)	8.79(s,a)	9.25(s,a)	—	6.80(s)	3.84(s,a)	1.74(s,a)	1.47(s,a)
[Cd(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	8.69(s,a)	9.03(s)	9.44(s)	10.21(s,a)	7.94(s,a)	3.90(t)	1.79(s,a)	1.52(s,a)
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂]	8.71(s)	9.05(d)	9.46(s)	10.22(s,a)	7.97(s,a)	3.90(t)	1.79(s,a)	1.52(m)
[Cd(HPzAm4Hexim)I ₂]	8.74(s,a)	9.06(s,a)	9.45(s)	10.19(s,a)	7.98(s,a)	3.90(t)	1.79(s,a)	1.52(s,a)
[Hg(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	8.76(s,a)	8.90(s,a)	9.28(s)	(o,i)	7.98(s,a)	3.82(s,a)	1.75(s,a)	1.52(s,a)
[Hg(HPzAm4Hexim)Br ₂]	8.78(s)	8.92(s)	9.28(s)	(o,i)	8.09(s,a)	3.83(s,a)	1.75(s,a)	1.52(s,a)
[Hg(HPzAm4Hexim)I ₂]	8.77 (s)	8.90(s)	9.26(s)	(o,i)	8.08(s,a)	3.83(s,a)	1.76(s,a)	1.53(s,a)

(s): singlete, (s,a): señal ancha, (d): doblete, (t): triplete, (m): multiplete, **: protón en N(2), (o): ocluido, (i): intercambio disolvente

Las señales de los ligandos y sus correspondientes complejos se recogen en las tablas 11.1 a 11.6.

A continuación, vamos a identificar cuál es la posición de las señales presentes en los espectros de los ligandos sintetizados:

- La señal correspondiente al protón H1 del anillo pirazínico⁽¹⁻⁵⁾ aparece en torno a 8.60 ppm para los ligandos monosustituídos sobre N(4) y en los disustituídos esta señal se encuentra a campo más bajo, entre 8.65 y 8.85 ppm. Dicha señal debería ser un doblete, por acoplamiento de H1 con H2 y H4, pues los acoplamientos de protones pirazínicos en *trans* están en torno a 1.8 Hz, y son mayores que los esperados para la 4J entre H2 y H4⁽⁶⁾. Sin embargo, en muchos de los compuestos obtenidos no se aprecia bien la naturaleza del desdoblamiento, apareciendo la señal debida a H1 como multiplete, doblete o incluso un singulete ancho, ya que su acoplamiento con H4 es débil y en ocasiones tampoco se aprecia su acoplamiento con H2.
- La señal debida a la presencia del protón H2 del anillo pirazínico^(2,5) aparece en torno a 8.65 ppm para los ligandos monosustituídos sobre N(4) y más desapantallado para los disustituídos (en torno a 8.85 ppm). Dicha señal debería ser un doblete, por acoplamiento de H2 con H1, aunque a veces no se aprecia este acoplamiento, dando lugar en esos casos a un singulete ancho.
- La otra señal correspondiente al anillo pirazínico, la debida al protón H4, se observa en torno a 9.70 ppm para HPzAm4DH y los ligandos monosustituídos, mientras que aparece a campo más alto en los disustituídos (en torno a 9.30 ppm)^(2,5). La señal debería aparecer como doblete por acoplamiento con H1, aunque, debido a que la constante de acoplamiento es muy pequeña, suele apreciarse como singulete.
- Por lo que respecta a los ligandos con protones unidos a N(4)^(2,5,7-29), en el espectro correspondiente al HPzAm4DH se observan dos señales distintas debidas a estos protones, a 7.96 y 7.99 ppm respectivamente, consecuencia de la no equivalencia de los dos átomos de hidrógeno sobre N(4), probablemente debido a la existencia de una rotación impedida en torno al enlace C(7)-N(4), como explicaremos posteriormente⁽⁷⁻¹⁸⁾. En los ligandos monosustituídos en N(4), HPzAm4M y HPzAm4E, con un solo hidrógeno sobre N(4), se observa que el protón N(4)H aparece más desapantallado (en torno a 8.45 ppm), desdoblándose la señal correspondiente a dicho protón por acoplamiento con los hidrógenos de los grupos alquilo unidos a N(4).
- Por lo que respecta a la posición de los protones N(5)H, en el HPzAm4DH y las tiosemicarbazonas monosustituídas aparece en torno a 6.93 ppm, dando lugar a una única señal, ya que ambos protones son equivalentes^(7,10,20-22). Sin embargo, en los ligandos disustituídos sobre N(4), los dos protones N(5)H dejan de ser equivalentes, probablemente porque uno de ellos está implicado en enlaces de

hidrógeno con N(3), tal como se deduce de los datos de difracción de rayos X de dichas tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4), y como sucede en un complejo metálico de Ni(II) obtenido por nuestro Grupo de Investigación⁽²²⁾. Entonces, el protón más desapantallado sobre N(5) sería el implicado en el enlace de hidrógeno, y se situaría en torno a 8.10 ppm, dando lugar a una señal ancha. El otro átomo de hidrógeno sobre N(5) en las tiosemicarbazonas disustituidas daría lugar a una señal en torno a 6.85 ppm, muy similar a la que aparece en HPzAm4DH y las tiosemicarbazonas monosustituidas sobre N(4).

- Finalmente, la posición del protón N(3)H en los espectros de los ligandos nos permite diferenciar los isómeros conformacionales presentes. Algunos de los isómeros que más frecuentemente se presentan en este tipo de tiosemicarbazonas^(10,27-29,32-37) son los que se muestran en la Fig. 11.2.

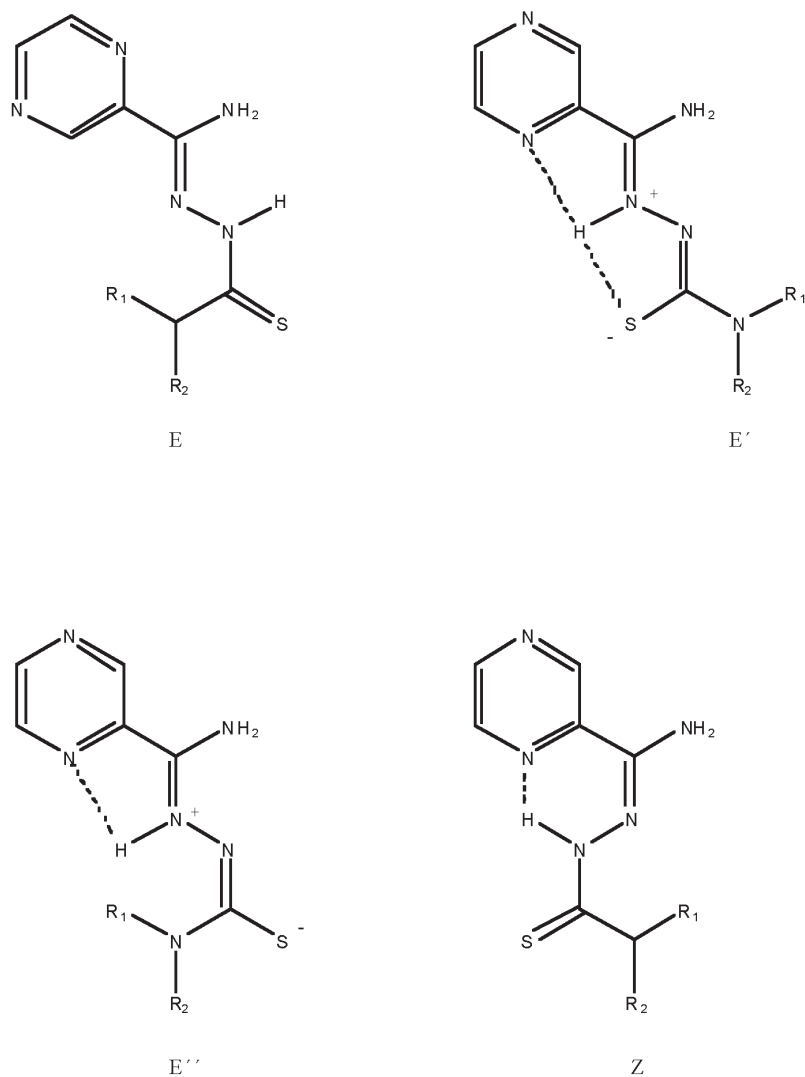


Fig. 11.2: Isómeros conformacionales

En los ligandos HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E, la señal correspondiente al protón N(3)H aparece ligeramente por encima de 10 ppm y probablemente sean isómeros tipo E, tal como se ha visto en las estructuras cristalinas de estas tiosemicarbazonas. Sin embargo, en los ligandos disustituídos en N(4), la señal mayoritaria correspondiente al protón hidrazínico aparece por encima de 12.6 ppm. Esto parece ser debido a que dichos ligandos poseen una conformación tipo E', tal como sucede en estado sólido según lo observado mediante difracción de rayos X. Entonces, en estos ligandos disustituídos sobre N(4) el protón hidrazínico está situado sobre el nitrógeno N(2) y se encontraría más desapantallado por la presencia de enlaces de hidrógeno intramoleculares sobre ese protón^(4,10,30,34), lo que también explicaría el hecho de que se trata de una señal ancha. Cabe destacar, además, que en los ligandos disustituídos aparecen señales de intensidad menor que pueden corresponder a la presencia de una pequeña proporción en disolución de ligando con conformación tipo E, aunque es claramente minoritaria respecto a la E'^(4,10,37).

En la Fig. 11.3 se aprecian las señales correspondientes a la especie mayoritaria (isómero E') del HPzAm4Pip, pero también se observan señales menos intensas que podrían corresponder al isómero E, cuya intensidad disminuye al registrar el espectro 24 horas después de su disolución en DMSO-d₆.

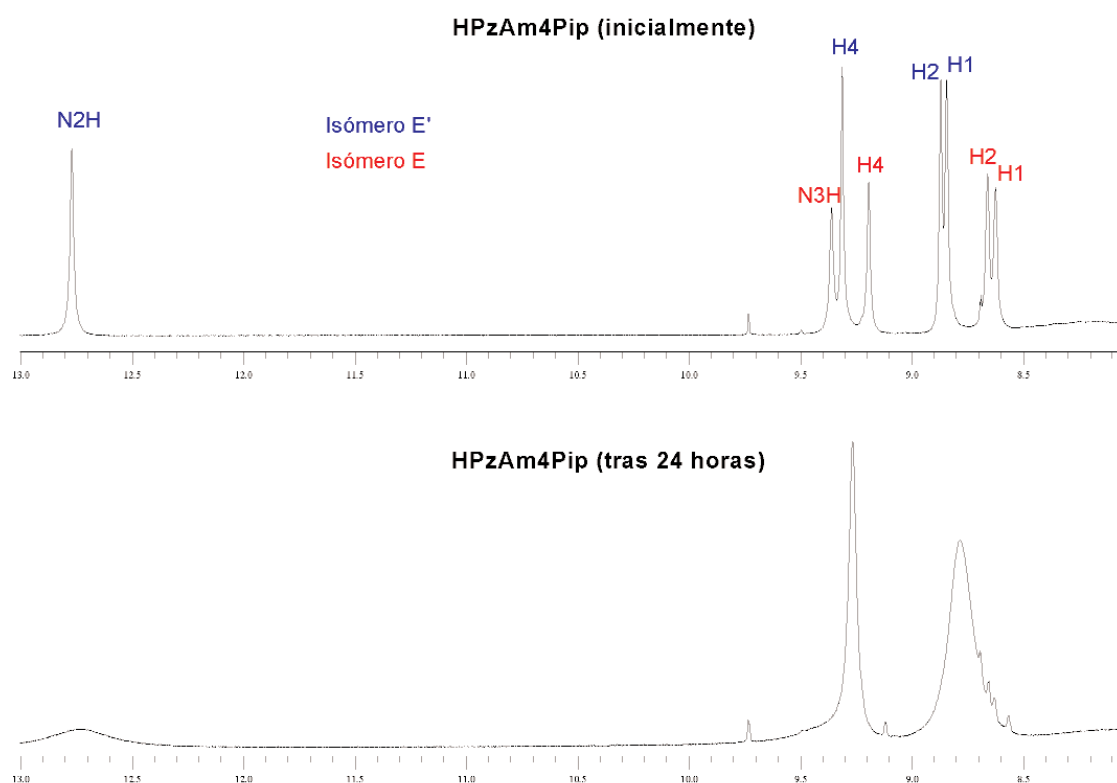


Fig. 11.3: Señales de isómeros conformacionales en HPzAm4Pip

A continuación vamos a discutir las señales obtenidas para los complejos comparándolas con sus respectivos ligandos.

- En los complejos metálicos cabría esperar un desapantallamiento de la señal debida al protón H1, en *orto* al átomo de nitrógeno pirazínico, ya que, al producirse la coordinación a través de dicho átomo de nitrógeno, debería producirse una retirada de densidad electrónica del átomo de carbono C1, lo que provocaría un desapantallamiento de este protón. Sin embargo, también cabría esperar la existencia de retro-donación de carga p del átomo metálico al anillo pirazínico⁽³⁾, lo que provocaría un efecto contrario al anterior, por lo que no resulta fácil prever teóricamente cuál puede ser el comportamiento del desplazamiento químico de este protón.

En la práctica se observa un desplazamiento a campo más alto de la señal correspondiente a H1 para aquellos compuestos donde el ligando está desprotonado⁽³⁻⁵⁾, a excepción del complejo $[\text{Pt}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, donde existe un desplazamiento a campo bajo. Este desapantallamiento a campo bajo podría ser debido, como sucede en el caso de un derivado de Pt(II) con N-fenil-2-formilpiridina tiosemicarbazona⁽³⁹⁾, a un cierto grado de solvólisis, en la que el ion cloruro es desplazado de la esfera de coordinación del átomo de platino:



siendo entonces justificable este desplazamiento a campo alto del protón H1, teniendo en cuenta el intercambio de un ion cloruro en posición *trans* por una molécula de disolvente.

En los compuestos de cinc y cadmio donde las tiosemicarbazonas actúan en su forma neutra con HPzAm4DH y los ligandos monosustituídos en N(4), apenas se observa desplazamiento de las señales correspondientes a los protones pirazínicos, tal como sucede con los protones de anillos de piridina en compuestos análogos sintetizados en nuestro Grupo de Investigación⁽¹⁰⁾. Sin embargo, en los compuestos de mercurio sí se puede observar un cierto desapantallamiento de estas señales. Este distinto comportamiento de los compuestos de mercurio respecto a los de cinc y al cadmio se puede observar en todas las señales para los protones de estos complejos. Respecto a los complejos con HPzAm4DM donde la tiosemicarbazona actúa de forma neutra, existe un desapantallamiento de la señal debida a H1 respecto al ligando libre. Sin embargo, en los complejos con HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim donde los ligandos actúan en su forma neutra, la señal debida a H1 sufre cierto apantallamiento respecto al ligando libre.

El distinto comportamiento de los ligandos disustituídos sobre N(4) respecto a HPzAm4DH y los monosustituídos se debe a la presencia de distintos isómeros del ligando, como ya se comentó con anterioridad.

- Respecto al protón H2, también hemos de diferenciar los casos de los complejos con ligandos disustituídos sobre N(4) de los derivados del resto de ligandos, y tam-

bién hay que distinguir los casos donde los ligandos actúan en su forma neutra de aquellos donde actúan como aniones.

Así, en los complejos con HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E donde el ligando actúa en forma aniónica, la señal del protón H2 aparece claramente a campo más bajo respecto a la tiosemicarbazona libre. En los complejos donde estos ligandos actúan en su forma neutra, la señal debida a H2 apenas varía respecto al ligando libre, excepto en los complejos con mercurio, donde la señal de este protón también aparece desapantallada respecto al ligando libre.

Respecto a los complejos con tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4), cuando el ligando actúa en forma aniónica la posición del protón H2 no varía demasiado respecto a la tiosemicarbazona libre, desplazándose ligeramente a campo bajo para los complejos con paladio, mientras que para los complejos con acetatos de zinc y cadmio la señal puede incluso estar ligeramente apantallada. En los complejos con haluros de mercurio(II) se produce un ligero desplazamiento de la señal correspondiente a H2 a campo bajo, desplazamiento que suele ser mayor en los complejos con haluros de Zn y Cd(II) del tipo $[M(HL)X_2]$.

La señal correspondiente a H2 aparece en los complejos como doblete, por acoplamiento con H1, o bien como singulete ancho, cuando no se aprecia dicho acoplamiento.

- Respecto al protón H4, sus señales aparecen en torno a 9.70 ppm para los complejos neutros con HPzAm4DH y las tiosemicarbazonas monosustituidas sobre N(4), por lo que su posición coincide prácticamente con la encontrada en los ligandos de partida. Respecto a los complejos con estos ligandos donde la tiosemicarbazona actúa en su forma aniónica, la señal de H4 se desplaza a campo alto, por debajo de 9.35 ppm, como sucede en otros complejos de tiosemicarbazonas derivadas de la pirazina⁽⁵⁾. En los complejos obtenidos con los ligandos HPzAm4DM, HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim donde dichas tiosemicarbazonas actúan como ligando tridentado aniónico, la señal correspondiente a H4 aparece a un desplazamiento químico similar al encontrado en los respectivos ligandos de partida⁽⁵⁾, al igual que sucede con los complejos de dichos ligandos con haluros de mercurio. Sin embargo, en los complejos con haluros de zinc y cadmio, la señal correspondiente a H4 se desplaza a campo bajo, en torno a 9.45-9.50 ppm. La señal característica de este protón aparece, o bien como doblete por acoplamiento con H1, o bien como singulete, dada la pequeña magnitud de dicha constante de acoplamiento.
- La señal debida al N(3)H de los ligandos (o N(2)H en los disustituidos sobre N(4)) desaparece en algunos complejos, lo que nos confirma la desprotonación del ligando. Esto sucede en los complejos de paladio y platino, en los compuestos con acetatos de níquel, cinc, cadmio, $[Zn(PzAm4E)I]_2$ y en los complejos cristalinos $[Cd(PzAm4DM)I]_n$ y $[Hg(PzAm4DM)I]_n$ ^(7,10,21,40-42). En algunos compuestos con tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4) donde el ligando no está despro-

tonado, la señal correspondiente al N(3)H no se observa en el espectro de RMN debido al intercambio de dicho protón con el disolvente, y, cuando sí se aprecia, se trata de una señal muy ancha, probablemente por intercambio con el disolvente, DMSO-d₆.

En los complejos donde la tiosemicarbazona no está desprotonada obtenidos con los ligandos HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E, la señal correspondiente al protón N(3)H se sitúa en torno a 10 ppm⁽⁸⁻¹⁰⁾, excepto para complejos de mercurio, donde la señal aparece más desapantallada^(7,10), en torno a 11 ppm. Por lo tanto, en los complejos de Zn(II) y Cd(II) la señal correspondiente a N(3)H prácticamente no sufre desplazamiento respecto al ligando de partida, mientras que en los complejos de mercurio sí hay un desplazamiento de la señal a campo bajo. Como la señal debida a N(3)H se observa en torno a 10-11 ppm, y de acuerdo con los datos bibliográficos consultados, cabe suponer que el ligando está presente en los complejos en su forma tipo E, formando enlace de hidrógeno con el DMSO^(1,24,26).

En los complejos con tiosemicarbazonas disustituidas en N(4), la señal correspondiente al N(3)H, como hemos mencionado anteriormente, aparece mucho más ancheada, probablemente por intercambio del protón con el disolvente, y se observa normalmente a campo más bajo que en los complejos no disustituídos sobre N(4). En estos casos, el desplazamiento de la señal respecto al ligando libre siempre sucede a campo alto, consecuencia del cambio de comportamiento del ligando cuando se produce la coordinación. Así, mientras que en los ligandos libres disustituídos en N(4) el protón hidrazínico está sobre el N(2) (isómero E'), al formarse el complejo el ligando adquiere una conformación tipo E^(10,41,44).

- En los complejos con tiosemicarbazonas no disustituídas sobre N(4) actuando en su forma neutra, la señal correspondiente a N(4)H debería desplazarse teóricamente a campo bajo como consecuencia de la coordinación a través del átomo de azufre del grupo tiocarbonilo, ya que esto provocaría un aumento de la deslocalización de densidad electrónica en la cadena de tiosemicarbazona, y, por lo tanto, una retirada de ésta del átomo de nitrógeno N(4), que finalmente produciría un mayor desapantallamiento electrónico los átomos unidos a éste^(10,13). El desplazamiento que se espera resulta ser mucho más acusado en los complejos de mercurio^(7,10), lo que puede ser debido a que el mercurio(II) es un ion mucho más blando que el cinc(II) y cadmio(II) dando así lugar a un enlace más fuerte con el azufre.

En el ligando libre y en muchos de los complejos con HPzAm4DH donde éste actúa en su forma neutra, se ha observado la presencia de dos señales distintas, aunque relativamente próximas, para los protones los N(4)H₂, lo que se interpreta como una consecuencia de la rotación impedida a través del enlace C(7)-N(4)⁽⁸⁻¹⁸⁾, debido a la existencia de formas resonantes (*Ia* y *Ib*), en la tiosemicarbazona (Fig. 11.4)^(16,17).

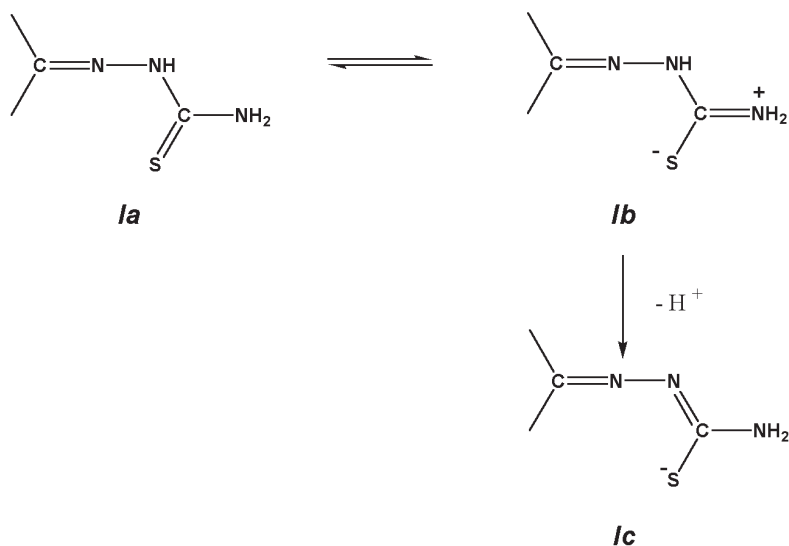


Fig. 11.4

Sin embargo, en todos los complejos desprotonados se obtiene una única señal para estos protones, lo que se interpreta teniendo en cuenta que, debido a la desprotonación del N(3)H, el PzAm4DH adoptará una estructura (**Ic**), reduciéndose el carácter de doble enlace del C(7)-N(4), lo cual hace posible la libre rotación del grupo N(4)H₂ y convierte a esos protones en equivalentes temperatura ambiente.

Por lo explicado anteriormente es fácil comprender por qué tanto en el ligando como en diversos compuestos del HPzAm4DH con haluros de cinc, cadmio, mercurio, aparecen dos señales distintas para los protones N(4)H₂. La aparición de una única señal para los complejos donde el ligando está desprotonado: es decir, los de paladio, platino y aquellos con acetatos de níquel, cinc y cadmio; indican la existencia de libre rotación del C(7)-N(4), que es más favorable en algunos complejos que en el ligando^(10,16).

El desplazamiento a campo alto de estos protones en los complejos donde el HPzAm4DH actúa en su forma aniónica también resulta acorde con la formación de la especie (**Ic**), ya que al tener menor participación el N(4) en la resonancia y deslocalización electrónica a través de la cadena de tiosemicarbazona, los protones unidos a dicho átomo estarán menos desapantallados que en el ligando libre^(10,15,21-23).

Al igual que sucede con los protones N(3)H, en los complejos donde la tiosemicarbazona actúa en su forma neutra, el desplazamiento de la señal correspondiente a N(4)H es casi inexistente para los complejos con haluros de cinc y cadmio^(7-10,14), pero sí existe un importante desplazamiento a campo bajo en los compuestos derivados de haluros de mercurio^(7,10).

- Por lo que respecta a la señal correspondiente a los protones N(5)H₂ de los complejos sintetizados, cabe indicar que en todos los complejos metálicos los protones N(5)H₂ son equivalentes, aunque el desplazamiento a campo alto o bajo respecto

al ligando de partida requiere una interpretación compleja. Así, en los complejos obtenidos por reacción de haluros de zinc y cadmio con HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E, la señal de N(5)H₂ correspondiente a dichos complejos prácticamente no varía en absoluto respecto al ligando de partida⁽⁷⁻¹⁰⁾, mientras que en los complejos con mercurio la señal correspondiente a N(5)H₂ se desplaza a campo bajo^(7,10), al igual que sucede en los complejos donde la tiosemicarbazona actúa en forma aniónica^(10,20): con paladio, platino, acetato de cinc y [Zn(PzAm4E)I]₂. Sin embargo, en los complejos con acetato de cadmio, la señal correspondiente a N(5)H₂ aparece a campo ligeramente más alto respecto al ligando de partida⁽¹⁰⁾.

En los complejos con las tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4) donde el ligando actúa como tridentado aniónico, los desplazamientos químicos son muy similares a los encontrados en los complejos análogos con HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E⁽¹⁰⁾. Sin embargo, en los complejos de los ligandos disustituidos sobre N(4) con haluros de zinc y cadmio, la señal correspondiente a N(5)H₂ se sitúa en torno a 8 ppm, a un desplazamiento químico similar al encontrado para el protón N(5)H de éstos ligandos, que aparecería a campo bajo por la existencia de un enlace intramolecular con el N(3). Cabe suponer, pues, debido a la presencia de la señal en torno a 8 ppm y a la anchura de la misma, que dichos protones N(5)H₂ deben estar implicados en enlaces de hidrógeno. Finalmente, en los complejos con haluros de mercurio, la señal correspondiente a N(5)H₂ aparece a campo ligeramente más bajo.

- A campo alto podemos observar las señales correspondientes a los distintos grupos unidos al N(4). Así, en los compuestos derivados del HPzAm4M se observa una señal a 3.01 ppm, que se desplaza a campo más alto en los complejos donde el ligando está desprotonado^(10,21) y apenas varía en los complejos donde el ligando actúa en su forma neutra, exceptuando los complejos con haluros de mercurio, donde el desplazamiento se produce a campo bajo⁽¹⁰⁾. La misma secuencia de desplazamientos respecto a la señal del ligando libre se observa en las señales correspondientes a los protones del CH₂ y CH₃ del grupo etilo^(10,23) del HPzAm4E que aparecen, respectivamente, entre 3.27-3.64 ppm y 1.07-1.19 ppm en los complejos obtenidos por reacción con HPzAm4E.

En los complejos derivados del HPzAm4DM se observa una única señal correspondiente a los dos grupos metilo, lo que nos indica su equivalencia. Respecto a la posición de la señal debida a estos grupos, en los complejos donde el ligando actúa en forma aniónica se produce un desplazamiento a campo alto de la señal^(4,10), mientras que cuando el ligando actúa de forma neutra el desplazamiento de la señal en los complejos es a campo bajo.

Los compuestos que poseen un anillo en la posición N(4), HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim, y cuya numeración se muestra en la Fig. 11.4, presentan las señales correspondientes a los protones de dichos anillos. La que aparece a campo más bajo es Ha en ambos casos, mientras que la que aparece más apantallada es la correspondiente a Hb en los derivados de HPzAm4Pip y Hc en los derivados de HPzAm4Hexim, aunque en

varios casos Hb y Hc aparecen solapadas⁽¹⁰⁾. Respecto al desplazamiento de las señales, la correspondiente al protón Ha se desplaza a campo alto en los complejos donde el ligando actúa en forma aniónica, excepto en los complejos con acetato de cadmio, donde la posición de dichos protones apenas varía respecto al ligando libre⁽¹⁰⁾. En los complejos donde HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim actúan en su forma neutra se produce un desplazamiento de la señal correspondiente a Ha a campo ligeramente más bajo para los compuestos con haluros de zinc y cadmio, mientras que en los compuestos con haluros de mercurio la señal correspondiente a Ha está ligeramente apantallada respecto al ligando de partida.

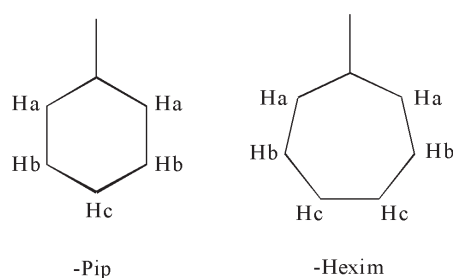


Fig. 11.5

- A campo alto también aparecen las señales correspondientes a los protones del grupo metilo del acetato (Tabla 11.7) en los compuestos que presentan dicho grupo en su estructura. Dichas señales aparecen entre 1.76-1.84 ppm como singuletes. En los complejos de cadmio esta señal siempre aparece a 1.84 ppm, mientras que en los de zinc el metilo del acetato se encuentra a campo más alto^(7,10,40) sobre todo en los complejos con tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4).

TABLA 11.7: Desplazamientos químicos (D, ppm) correspondientes al metilo del acetato en los complejos que se indican

	Me(OAc)
$[\text{Zn}(\text{PzAm4DH})(\text{OAc})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.84(s)
$[\text{Cd}(\text{PzAm4DH})(\text{OAc})]_2$	1.84(s)
$[\text{Zn}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})]_2$	1.80(s)
$[\text{Cd}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.84(s)
$[\text{Zn}(\text{PzAm4E})(\text{OAc})]_2$	1.80(s)
$[\text{Cd}(\text{PzAm4E})(\text{OAc})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.84(s)
$[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{OAc})]_2 \cdot \text{EtOH}$	1.76(s)
$[\text{Cd}(\text{PzAm4DM})(\text{OAc})]_2$	1.84(s)
$[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})(\text{OAc})]_2$	1.76(s)
$[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})(\text{OAc})]_2$	1.84(s)
$[\text{Zn}(\text{PzAm4Hexim})(\text{OAc})]_2$	1.76(s)
$[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{OAc})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.84(s)

(s): singlete

La existencia de una única señal para el grupo metilo de los dos acetatos presentes en los dímeros nos indica que la coordinación de ambos a los centros metálicos es coincidente, al menos en disolución⁽¹⁰⁾.

Sin embargo, cabe destacar que, en los complejos con acetatos de Zn y Cd(II) existen dos señales para cada protón de ligando, siendo dichas señales de distinta intensidad, lo que nos indica la existencia de isómeros conformacionales de los complejos en distinta proporción. En estos casos, en las tablas de espectros de RMN, se han asignado las señales correspondientes a la especie mayoritaria que se aprecia en la Fig. 11.6.

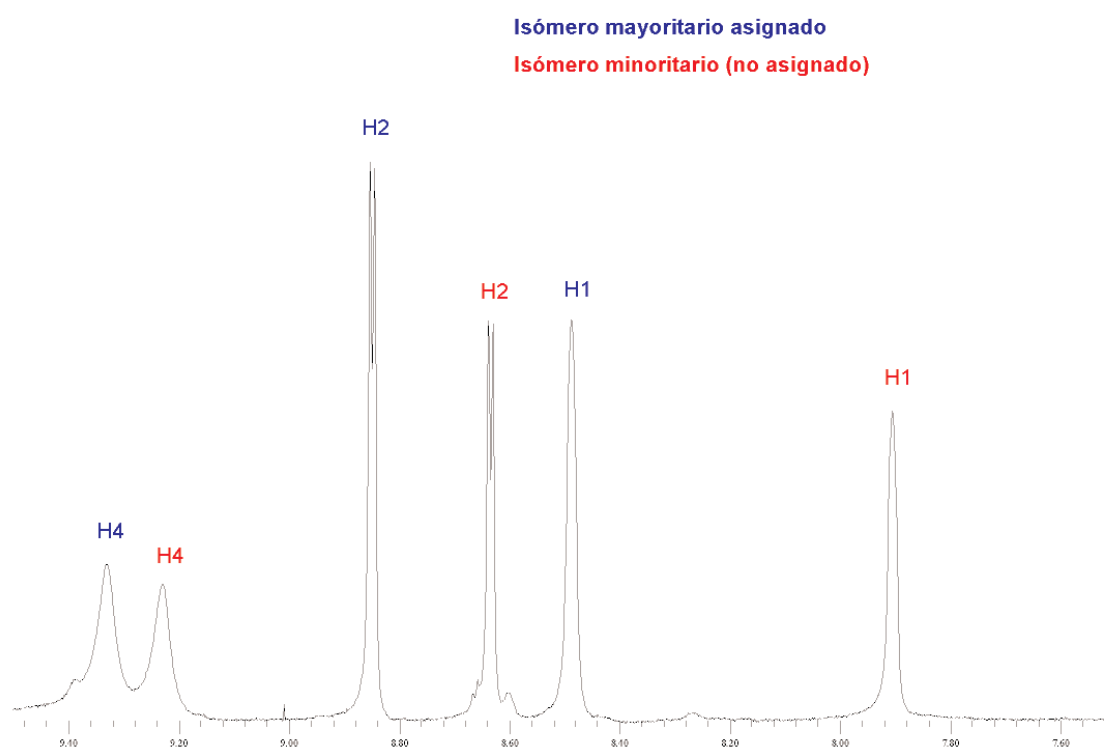


Fig. 11.6: Señales de isómeros conformacionales en $[Zn(PzAm4M)(OAc)_2]$

Respecto a los complejos plano-cuadrados de Ni(II), al registrar los espectros de RMN de 1H en DMSO- d_6 , no se observaron señales en los espectros, lo que se debe a la rápida formación de compuestos octaédricos paramagnéticos de Ni(II).

11.2. Espectros de ^{13}C

En las tablas 11.8 a 11.13 se incluyen las asignaciones propuestas para los ligandos libres y sus complejos. En algunos casos, debido a la escasa solubilidad de algunos compuestos, sobre todo los derivados de tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4),

no pudimos obtener espectros de buena calidad o no se aprecian en los mismos las señales de todos los carbonos presentes en los ligandos. Sin embargo, en la medida de lo posible se ha intentado interpretar toda la información que nos han dado dichos espectros.

Antes de analizar detalladamente las señales presentes en los espectros de RMN de ^{13}C de ligandos y complejos, cabe destacar que existen diferencias entre los espectros encontrados en el caso de los compuestos donde están implicados los ligandos HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E respecto a los disustituídos sobre N(4). Además, en los espectros de RMN de los ligandos disustituídos sobre N(4) y sus complejos metálicos, normalmente no se pueden observar las señales correspondientes a todos los carbonos presentes en la molécula.

Cabe resaltar, además, que no hemos podido obtener espectros de RMN de ^{13}C adecuados para el análisis en el caso de los complejos de Ni(II).

Finalmente, también debemos indicar que, en diversas ocasiones, hemos observado señales debidas a más de una especie en disolución. En esos casos, hemos asignado las señales correspondientes a la especie que consideramos mayoritaria.

TABLA 11.8: Asignación de los espectros de RMN ^{13}C (δ , ppm) para HPzAm4DH y sus complejos

	C1	C2	C4	C5	C6	C7
HPzAm4DH	142.43	144.59	143.62	145.70	140.37	176.87
[Pd(PzAm4DH)Cl]	140.87	149.04	143.59	147.49	149.42	173.04
[Pt(PzAm4DH)Cl]·1.5H ₂ O	138.68	150.78	143.64	148.54	150.98	175.62
[Zn(PzAm4DH)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O		146.85	141.60	140.68		
[Zn(HPzAm4DH)Cl ₂]	142.44	144.61	143.63	145.69	140.45	176.74
[Zn(HPzAm4DH)Br ₂]	142.44	144.61	143.61	145.68	140.46	176.73
[Zn(HPzAm4DH)I ₂]	142.49	144.66	143.62	145.66	140.52	176.81
[Cd(PzAm4DH)(OAc)] ₂	142.08	146.58	141.33			
[Cd(HPzAm4DH)Cl ₂]	142.50	144.72	143.64	145.58	141.02	175.81
[Cd(HPzAm4DH)Br ₂]	142.52	144.75	143.64	145.57	141.11	175.66
[Cd(HPzAm4DH)I ₂]	142.47	144.70	143.62	145.59	140.89	175.95
[Hg(HPzAm4DH)Cl ₂]	142.79	145.71	143.92	144.72	145.93	167.06
[Hg(HPzAm4DH)Br ₂]	142.77	145.65	143.89	144.74	145.56	167.51
[Hg(HPzAm4DH)I ₂]	142.70	145.49	143.86	144.70	144.87	169.02

TABLA 11.9: Asignación de los espectros de RMN ^{13}C (δ , ppm) para HPzAm4M y sus complejos

	C1	C2	C4	C5	C6	C7	C8
HPzAm4M	142.46	144.49	143.54	145.74	140.08	176.99	30.70
[Pd(PzAm4M)Cl]	140.92	148.99	143.57	147.49	149.66	171.48	32.80
[Pd(PzAm4M)Cl] (cristalino)	140.97	149.04	143.59	147.54	149.69	171.44	32.86
[Zn(PzAm4M)(OAc)] ₂		146.75	141.36	140.66			29.53
[Zn(HPzAm4M)Cl ₂]	142.46	144.50	143.54	145.74	140.10	176.98	30.70
[Zn(HPzAm4M)Br ₂]	142.51	144.55	143.56	145.76	140.18	177.00	30.74
[Zn(HPzAm4M)I ₂]	142.77	144.53	143.54	145.72	140.77	176.99	30.72
[Cd(PzAm4M)(OAc)] ₂ ·3H ₂ O	141.93	146.54	141.34				29.23
[Cd(HPzAm4M)Cl ₂]	142.50	144.63	143.56	145.72	140.22	176.87	30.70
[Cd(HPzAm4M)Br ₂]	142.49	144.51	143.54	145.70	140.18	176.83	30.73
[Cd(HPzAm4M)I ₂]	142.46	144.52	143.56	145.72	140.24	176.77	30.75
[Hg(HPzAm4M)Cl ₂]	143.72		143.80	144.60			33.37

TABLA 11.10: Asignación de los espectros de RMN ^{13}C (δ , ppm) para HPzAm4E y sus complejos

	C1	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9
HPzAm4E	142.48	144.53	143.56	145.72	140.17	175.93	38.10	14.76
[Pd(PzAm4E)Cl]·1/2H ₂ O	140.88	148.92	143.54	147.50	149.53	170.62	40.89	14.39
[Zn(PzAm4E)(OAc)] ₂		146.76	141.42	140.70			37.09	14.72
[Zn(HPzAm4E)Cl ₂]	142.59	144.65	143.62	145.76	140.35	175.90	38.19	14.84
[Zn(HPzAm4E)Br ₂]	142.60	144.66	143.62	145.76	140.39	175.87	38.20	14.85
[Zn(PzAm4E)I ₂]								
Cd(PzAm4E)(OAc)] ₂ ·2H ₂ O	142.04	146.52	141.32				36.70	14.60
[Cd(HPzAm4E)Cl ₂]	142.57	144.65	143.56	145.66	140.56	175.40	38.19	14.76
[Cd(HPzAm4E)Br ₂]	142.54	144.62	143.56	145.68	140.51	175.48	38.16	14.77
[Cd(HPzAm4E)I ₂]	142.52	144.61	143.54	145.66	140.48	175.38	38.20	14.77
[Hg(HPzAm4E)Cl ₂]	142.84	145.67	143.88	144.70	145.94	166.69	41.09	14.92
[Hg(HPzAm4E)Br ₂]	142.70	145.50	143.75	144.70	145.79	167.96	41.01	14.55

TABLA 11.11: Asignación de los espectros de RMN ^{13}C (δ , ppm) para HPzAm4DM y sus complejos

	C1	C2	C4	C5	C6	C7	C8
HPzAm4DM			142.14	146.41	143.75	180.37	38.61
[Pd(PzAm4DM)Cl]	141.07	149.13	143.62	147.47	148.80	170.49	40.75
[Zn(PzAm4DM)(OAc)] ₂ ·EtOH	141.90	146.66	141.38	140.89	143.11	173.76	38.86
[Zn(HPzAm4DM)Cl ₂]	142.67	148.36	142.47	139.61		176.96	40.51
[Zn(HPzAm4DM)Br ₂]	142.58	148.58	142.55	139.30		176.29	40.44
[Zn(HPzAm4DM)I ₂]	142.09	149.16	143.07	138.84	145.86	176.70	40.87
[Cd(PzAm4DM)(OAc)] ₂							
[Cd(HPzAm4DM)Cl ₂]		148.56	143.06	140.07		176.39	40.79
[Cd(HPzAm4DM)Br ₂]	142.96	148.64	143.11	139.87		176.66	40.82
[Cd(HPzAm4DM)I ₂]	142.58	148.62	143.18	139.55		176.75	40.85
[Hg(HPzAm4DM)Cl ₂]	143.74	147.68	143.25	141.81	152.12	170.89	40.64
[Hg(HPzAm4DM)Br ₂]	143.69	147.66	143.23	141.91	152.21	171.00	40.61
[Hg(HPzAm4DM)I ₂]	143.67	147.57	143.25	142.32	152.65	171.97	40.56

TABLA 11.12: Asignación de los espectros de RMN ^{13}C (δ , ppm) para HPzAm4Pip y sus complejos

	C1	C2	C4	C5	C6	C7	C _a	C _b	C _c
HPzAm4Pip	144.34	147.11	142.08		141.66??	178.71	46.84	25.67	24.46
[Pd(PzAm4Pip)Cl]	140.97	148.74	143.50	147.40	149.35	172.30	49.00	25.37	23.29
[Zn(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	142.01	146.74	141.44	140.90	143.32	173.19	47.27	25.60	24.74
[Zn(HPzAm4Pip)Cl ₂]	142.73	148.25	143.62	140.02	145.72		48.82	25.42	23.86
[Zn(HPzAm4Pip)Br ₂]	142.59	148.61	142.90	139.20	145.79	175.86	48.96	25.40	23.76
[Cd(PzAm4Pip)(OAc)] ₂	142.06	146.37	141.44			172.60	47.42	25.62	24.86
[Cd(HPzAm4Pip)Cl ₂]	143.00	148.45		140.15	144.39	175.64	49.24	25.49	23.74
[Cd(HPzAm4Pip)Br ₂]	142.68	147.80	144.36	140.25	145.58	174.35	48.60	25.51	24.04
[Cd(HPzAm4Pip)I ₂]	142.46	148.41	143.06	139.65	146.57	175.59	49.21	25.44	23.65
[Hg(HPzAm4Pip)Cl ₂]	143.83	147.64	143.16			169.33	48.85	25.35	23.91
[Hg(HPzAm4Pip)Br ₂]	143.78	147.58	143.18			170.09	48.91	25.42	24.00
[Hg(HPzAm4Pip)I ₂]	143.62	147.28	143.09				48.67	25.41	23.94

TABLA 11.13: Asignación de los espectros de RMN ^{13}C (δ , ppm) para HPzAm4Hexim y sus complejos

	C1	C2	C4	C5	C6	C7	C _a	C _b	C _c
HPzAm4Hexim	144.14	147.22	142.13		141.34	178.48	48.97	27.68	26.49
[Pd(PzAm4Hexim)Cl]	140.95	148.62	143.49	147.53	148.89	172.09	51.26	27.61	26.31
[Zn(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂	141.72	146.34	141.14	140.73	142.54	172.38	49.17	27.86	26.50
[Zn(HPzAm4Hexim)Cl ₂]		148.17	142.30	139.84		175.57	50.24	27.10	26.42
[Zn(HPzAm4Hexim)Br ₂]	147.75	148.59	142.60	139.23		177.07	50.52	26.92	26.37
[Zn(HPzAm4Hexim)I ₂]		149.12	143.06	138.88		176.44	50.73	26.79	26.34
[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)] ₂ ·H ₂ O	141.81	146.10	141.28		142.62	171.64	49.32	27.82	26.43
[Cd(HPzAm4Hexim)Cl ₂]		148.19	142.78	139.97			50.40	26.92	26.38
[Cd(HPzAm4Hexim)Br ₂]		148.24	142.83	139.74		175.69	50.45	26.93	26.41
[Cd(HPzAm4Hexim)I ₂]		148.36	142.96	139.54		176.10	50.45	26.90	26.40
[Hg(HPzAm4Hexim)Cl ₂]	143.70	147.43	143.18	144.41			50.26	27.24	26.37
[Hg(HPzAm4Hexim)Br ₂]	143.66	147.42	143.16				50.26	27.16	26.34
[Hg(HPzAm4Hexim)I ₂]	143.67	147.41	143.19	144.33			50.32	27.23	26.37

A continuación vamos a discutir las señales de los compuestos, intentando compararlas con sus respectivos ligandos:

- La señal correspondiente al carbono C1 del anillo pirazínico aparece en torno a 142.5 ppm en HPzAm4DH y los ligandos monosustituídos sobre N(4), mientras que no se observa en HPzAm4DM y aparece en torno a 144 ppm en HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim, valores de desplazamiento químicos similares a los encontrados para otras tiosemicarbazonas con anillos pirazínicos⁽³⁻⁵⁾.

En los complejos con los ligandos no disustituídos sobre N(4), la señal correspondiente al C1 apenas varía con la coordinación para los complejos con haluros de Zn y Cd(II) y para los compuestos con acetato de Cd(II), apantallándose dicho carbono en los complejos de Pd y Pt(II) con las tiosemicarbazonas aniónicas y produciéndose un ligero desplazamiento a campo bajo en el caso de los complejos con haluros de Hg(II). Estos pequeños desplazamientos de la señal de C1 respecto al ligando libre indican que se debe compensar el efecto inductivo del átomo metálico retirando carga de N1 con la retrodonación del metal al ligando al producirse la coordinación⁽³⁾.

En los complejos con ligandos disustituídos sobre N(4) se produce un desplazamiento a campo alto de la señal del carbono C1⁽⁴⁴⁾, de mayor magnitud en los complejos donde la tiosemicarbazona se comporta como ligando aniónico.

- Por lo que respecta a la señal correspondiente al carbono C2, ésta aparece cercana a 144.5 en los ligandos no disustituídos sobre N(4), mientras que en

HPzAm4DM no se observa y en HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim es la señal que aparece a campo más bajo entre las correspondientes a carbonos pirazínicos, en torno a 147 ppm.

En general, esta señal no sufre un gran desplazamiento en los complejos respecto a su posición en el ligando libre, a excepción de lo que sucede en los compuestos de Pd y Pt(II) con los ligandos no disustituídos sobre N(4), donde se produce un claro desapantallamiento de este carbono pirazínico.

- La señal correspondiente al carbono C4 se sitúa en torno a 143.5 ppm en HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E, mientras que en las tiosemicarbazonas disustituídas sobre N(4) se encuentra en torno a 142 ppm⁽⁴⁾.

Esta señal también es relativamente poco sensible a la coordinación del ligando, siendo muy similares los desplazamientos químicos encontrados para la misma en los complejos respecto a las tiosemicarbazonas libres.

- La última señal correspondiente a los carbonos pirazínicos, la debida a C5, se sitúa alrededor de 145.7 ppm para HPzAm4DH y los ligandos no disustituídos sobre N(4), siendo la señal a campo más bajo entre las correspondientes al anillo pirazínico en estos ligandos. En el ligando HPzAm4DM dicha señal aparece a 146.41 ppm, mientras que no se aprecia dicha señal en HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim.

En los complejos con ligandos disustituídos sobre N(4) la señal correspondiente a C5 es la que aparece a campo más alto de entre las correspondientes a los carbonos pirazínicos, excepto en los complejos de Pd(II), donde dicha señal aparece entre 147 y 148 ppm. Esta diferencia entre el comportamiento de los complejos de Pd(II) y el resto de complejos de Zn, Cd y Hg(II) también se da en sus análogos derivados de piridina⁽¹⁰⁾.

En los complejos con ligandos no disustituídos sobre N(4), también la señal de C5 en los complejos de Pd(II) está más desapantallada que la correspondiente a los compuestos con Zn, Cd y Hg(II), aunque la que aparece a campo más bajo es la observada en el espectro de [Pt(PzAm4DH)Cl]·1.5H₂O. Este comportamiento contrasta con el que se da en los complejos dímeros con acetatos de Zn(II), donde la señal se desplaza claramente a campo alto, mientras que en los compuestos con haluros de Zn, Cd y Hg(II) la posición de la señal correspondiente a C5 apenas varía respecto a la del ligando de partida.

- La presencia del carbono azometino (C6) provoca la aparición de una señal en torno a 140 ppm en las tiosemicarbazonas no disustituídas sobre N4, mientras que en HPzAm4DM aparece a 143.75 ppm, no pudiendo observarse en los otros ligandos. Estos valores de desplazamiento químico para C6 son similares a los encontrados para las tiosemicarbazonas análogas con piridina como anillo heterocíclico⁽¹⁰⁾.

En los complejos plano-cuadrados de Pd y Pt(II) con los ligandos HPzAm4DH, HPzAm4M y HPzAm4E la señal correspondiente al carbono azometino se desplaza en una magnitud considerable a campo bajo como consecuencia de la coordinación⁽³²⁻³⁹⁾, lo que nos indica una importante donación de carga del nitrógeno azometino al átomo metálico, que provoca un desapantallamiento de la señal correspondiente a C6 por efecto inductivo. Este desplazamiento de C6 a campo bajo también se da en los complejos de estos ligandos con haluros de Hg(II), aunque la magnitud del mismo es menor que en el caso de los complejos de Pd y Pt(II)⁽¹⁰⁾, mientras que no se ha podido observar la señal para los complejos con acetatos de Zn y Cd(II).

En el caso de complejos con tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4), no ha sido posible identificar en todos los espectros la señal correspondiente a este carbono, aunque también se ha observado un claro desapantallamiento de dicha señal en los complejos de Pd(II) y Hg(II).

- Por lo que respecta a la señal correspondiente al grupo tiocarbonilo (C7), ésta aparece entre 175.93 y 180.25^(4,5) ppm en los espectros de RMN de ¹³C de las tiosemicarbazonas sintetizadas durante la Tesis Doctoral, estando ligeramente a campo más bajo en las tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4)⁽¹⁰⁾.

En los complejos de coordinación donde el ligando actúa de forma aniónica, se produce un desplazamiento de la señal correspondiente a C7 a campo alto⁽¹⁵⁾, al igual que sucede, incluso en una mayor magnitud, en los complejos con haluros de mercurio, mientras que en los complejos neutros con haluros de Zn y Cd(II) la posición de la señal del tiocarbonilo no sufre cambios significativos. Este apantallamiento de la señal en los complejos donde la tiosemicarbazona actúa en forma aniónica puede deberse a la coordinación como tiolato, relacionándose el desplazamiento a campo alto con el debilitamiento del enlace C-S por la coordinación al metal⁽⁴¹⁾.

En los compuestos con haluros de cinc y cadmio donde la tiosemicarbazona actúa en su forma neutra la señal correspondiente al carbono tiocarbonilo no sufre un gran desplazamiento en su posición, pudiendo estar la señal incluso ligeramente más desapantallada en algunos casos por el efecto inductivo del metal.

El desplazamiento a campo bajo o a campo alto del carbono del grupo tiocarbonilo de los distintos compuestos nos pone de manifiesto la coordinación a través del átomo de azufre.

A campo más alto que las señales discutidas anteriormente se encuentran las correspondientes a los sustituyentes del nitrógeno tioamida N(4). De estas señales discutiremos las correspondientes a los carbonos unidos directamente al nitrógeno tioamida, que son las que sufren un mayor desplazamiento en los complejos metálicos respecto a los ligandos libres.

En los ligandos HPzAm4M y HPzAm4E las señales correspondientes al carbono unido a N(4) aparecen, respectivamente, a 30.70^(5,21) y 38.10 ppm, no produciéndose

desplazamientos significativos de las mismas en los complejos con haluros de Zn y Cd(II) del tipo $[M(HL)X_2]^{(10)}$. Sin embargo, en los complejos de Hg(II) del tipo $[Hg(HL)X_2]$ se produce un desplazamiento de la señal correspondiente a C8 a campo bajo, lo que puede deberse a una unión fuerte entre el metal y el azufre, que produce un desapantallamiento de C8 por efecto inductivo, al igual que sucede en los complejos de Pd(II). Sin embargo, en el caso de los compuestos con acetatos de Zn y Cd(II) del tipo $[M(L)(OAc)_2]$, la señal correspondiente a C8 se apantalla ligeramente.

Por otra parte, se observó una única señal para los carbonos correspondientes a los dos metilos en el ligando HPzAm4DM (a 38.50 ppm) y también para los complejos derivados de dicho ligando, excepto en aquellos casos donde están presentes isómeros conformacionales en disolución, lo que indica que ambos metilos son equivalentes. Esta señal está desplazada a campo bajo en todos los complejos, aunque dicho desplazamiento es mínimo en el complejo $[Zn(PzAm4DM)(OAc)]_2 \cdot EtOH$.

En el caso de los ligandos HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim, los carbonos más próximos al nitrógeno tioamida se nombran como Ca, análogamente a lo que sucedía con los protones –Pip y –Hexim (Fig. 11.5). Los desplazamientos químicos para dichos carbonos etiquetados como Ca son, respectivamente, 46.84 ppm para HPzAm4Pip y 48.97 ppm para HPzAm4Hexim. De nuevo, las señales correspondientes a estos carbonos aparecen más desapantalladas al producirse la coordinación en los complejos metálicos, aunque dicho desplazamiento a campo bajo es menor en los compuestos con acetatos de Zn y Cd(II).

- En los compuestos con acetatos de cinc y cadmio aparecen dos nuevas señales correspondientes a los dos carbonos del grupo acetato (Tabla 11.14).

Tabla 11.14: Asignación de metilo y carbonilo del grupo acetato

	C(OAc)	Me(OAc)
$[Zn(PzAm4DH)(OAc)]_2 \cdot 2H_2O$	175.03	22.34
$[Cd(PzAm4DH)(OAc)]_2$	177.38	21.74
$[Zn(PzAm4M)(OAc)]_2$	175.19	22.68
$[Cd(PzAm4M)(OAc)]_2 \cdot 3H_2O$	177.54	21.70
$[Zn(PzAm4E)(OAc)]_2$	175.32	22.69
$[Cd(PzAm4E)(OAc)]_2 \cdot 2H_2O$	177.44	21.74
$[Zn(PzAm4DM)(OAc)]_2 \cdot EtOH$	175.47	22.90
$[Cd(PzAm4DM)(OAc)]_2$		21.71
$[Zn(PzAm4Pip)(OAc)]_2$	175.76	23.04
$[Cd(PzAm4Pip)(OAc)]_2$	177.80	21.78
$[Zn(PzAm4Hexim)(OAc)]_2$	175.24	22.97
$[Cd(PzAm4Hexim)(OAc)]_2 \cdot H_2O$	177.34	21.74

Se pudo observar la señal correspondiente al metilo del grupo acetato que se encuentra entre 21.63-23.04 ppm para los complejos de cinc y cadmio, observándose esta señal más apantallada en los complejos de cadmio^(10,14).

La otra señal del grupo acetato, correspondiente al carbonilo, aparece en la región 175.05-177.93 ppm. Se observa que esta señal está muy próxima a la del carbono C(7), aunque el carbonilo está más apantallado. Cabe indicar también que la señal correspondiente al carbonilo se encuentra a campo más bajo en los complejos de cadmio respecto a los de cinc^(10,44).

Cabe destacar que los dos grupos acetatos dan lugar a una única señal, lo que implica su equivalencia en disolución, cosa que no sucede con las señales correspondientes a los carbonos de los ligandos tiosemicarbazona, que dan lugar a dos señales distintas, tal como sucedía en los espectros de RMN de ^1H , lo que implica la presencia de distintos isómeros conformacionales, aunque en las tablas se asignan las señales que habitualmente corresponden a la especie mayoritaria.

En el complejo $[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{OAc})]_2 \cdot \text{EtOH}$ también se aprecian, tanto en los espectros de RMN de ^1H como de ^{13}C , las señales correspondientes al etanol de cristalización.

Finalmente, también debemos resaltar el hecho de que, en diversos complejos con haluros de Zn y Cd(II), se ha detectado la presencia de varias señales para cada carbono en el espectro de RMN de ^{13}C , lo que atribuimos a la formación de dímeros $[\text{M}(\text{L})\text{X}]_2$ o polímeros $[\text{M}(\text{L})\text{X}]_n$, que se irían formando en disolución a partir de los complejos pentacoordinados $[\text{M}(\text{HL})\text{X}_2]$. La presencia de estas señales correspondientes a dímeros o polímeros suele darse con mayor frecuencia en espectros registrados cuando ya han transcurrido varias horas o incluso días desde la disolución de los complejos en DMSO- d_6 , y la formación de dichos dímeros o polímeros resulta acorde con los datos obtenidos mediante difracción de rayos X, donde se producía la formación de un número considerable de complejos cristalinos diméricos o poliméricos a partir de disoluciones en DMSO de los sólidos pulverulentos del tipo $[\text{M}(\text{HL})\text{X}_2]$. En estos casos donde se apreciaron señales correspondientes a varias especies, siempre se asignaron las señales correspondientes a los monómeros, que son las que se recogen en las tablas.

11.3. Espectros de correlación: COSY, HMQC y HMBC

Aparte de los espectros unidimensionales de ^1H y ^{13}C , fueron realizados espectros bidimensionales de correlación protón-protón y carbono-hidrógeno de varios ligandos y complejos con objeto de poder diferenciar, sobre todo, las señales correspondientes a los protones etiquetados como H1 y H2 de la pirazina y también los carbonos C1 a C5 de la pirazina y el C6 azometino, que aparecen muy próximos en los espectros de RMN unidimensional, y también las señales correspondientes a los protones Hb y Hc a los carbonos Cb y Cc en los anillos -Pip y -Hexim.

Los espectros de acoplamiento protón-protón (COSY) nos permitieron detectar, en algunos casos, los acoplamientos H1-H4⁽⁶⁾, diferenciando así los protones H1 y H2, ya que éstos últimos sólo se acoplan con H1.

Mediante los espectros de correlación a corta distancia (HMQC) pudimos diferenciar los carbonos pirazínicos directamente acoplados con H1, H2 y H4, ya que nos permite ver la correlación directa de los pares protón-carbono directamente unidos, y también relacionar los carbonos Cb y Cc con los protones directamente unidos a los mismos.

Los espectros de correlación a larga distancia (HMBC) nos permitieron diferenciar los carbonos C5 y C6, que no están unidos directamente a ningún protón, ya que el carbono pirazínico C5 se acopla con el protón H4, mientras que C6 no suele dar lugar a ningún acoplamiento visible en el espectros bidimensional. Por otra parte, también nos ha permitido distinguir los hidrógenos y carbonos a campo alto de los anillos -Pip y -Hexim, ya que los carbonos etiquetados como Ca se acoplan con Hb, pero es más difícil que se aprecie su acoplamiento con Hc, mientras que los carbonos etiquetados como Cc se acoplan con Hb, pero no suele observarse su acoplamiento con Ha.

Los espectros bidimensionales de varios de los ligandos y complejos representativos se encuentran en el Anexo.

Bibliografía

1. West, D. X.; Owens, M. D. *Transition Met. Chem.*, 23(1), 87, 1998.
2. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Owens, M. D.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 22(4), 366, 1997.
3. Maichle, C.; Castiñeiras, A.; Carballo, R.; Gebremedhin, H.; Lockwood, M. A.; Ooms, C. E.; Romack, T. J.; West, D. X. *Transition Met. Chem.*, 20, 228, 1995.
4. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Liberta, A. E.; Chen, X.; Willett, R. D. *Transition Met. Chem.*, 18(2), 221, 1993.
5. West, D. X.; Lockwood, M. A.; Castiñeiras, A. *Transition Met. Chem.*, 22, 447, 1997.
6. Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W.; Castells, J.; Camps, F. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, 1^{ra} Ed., Editorial Alhambra. España, 1980.
7. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 2011, 2005.
8. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 55b, 511, 2000.
9. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Polyhedron*, 19, 1873, 2000.
10. García Santos, M. I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
11. Ketcham, K. A.; Swearingen, J. K.; Castiñeiras, A.; Garcia, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Polyhedron*, 20, 3625, 2001.
12. Bakkar, M. S.; Siddiqi, M. Y.; Monshi, M. S. *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.*, 33(7), 1157, 2003.
13. Mendes, I. C.; Teixeira, L. R.; Lima, R.; Carneiro, T. G.; Beraldo, H. *Transition Met. Chem.*, 24, 655, 1999.
14. Castiñeiras, A.; Carballo, R.; Pérez, T. *Polyhedron*, 20, 441, 2001.
15. Alonso, R.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Pérez, T.; Carballo, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 623, 818, 1997.
16. Lobana, T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Sordo, J.; García-Tasende, M. S. *Polyhedron*, 17(21), 3701, 1998.
17. Lobana, T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Sordo, J.; García-Tasende, M. S.; Vázquez-López, E. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4289, 1997.
18. Umapathy, P.; Budhkar, A. P.; Dorai, C. S. *J. Indian Chem. Soc.*, 62, 714, 1986.
19. Bellitto, C.; Gattegno, D.; Giuliani, A. M.; Bossa, M. *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.*, 758, 1975.
20. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; Fostiak, L. M.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 728, 2005.
21. García, I.; Bermejo, E.; El Sawaf, A. K.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 21, 729, 2002.
22. West, D. X.; Swearingen, J. K.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; El-Sawaf, A. K.; Van der Meurs, F.; Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E. *Polyhedron*, 18(22), 2919, 1999.
23. Paiola, C.; Cammi, R.; Pelagatti, P.; Pelizzi, C. *J. Mol. Struct.*, 623, 105, 2003.
24. Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Kovala-Demertzi, D.; Skoulíka, S.; West, D. X. *Inorg. Chim. Acta*, 349, 30, 2003.
25. Ackerman, L. J.; Fanwick, P. E.; Green, M. A.; John, E.; Running, W. E.; Swearingen, J. K.; Webb, J. W.; West, D. X. *Polyhedron*, 18, 2759, 1999.

26. El-Sawaf, A. K.; West, D. X.; El-Saied, F. A.; El-Bahnasawy, R. M. *Transition Met. Chem.*, 23(5), 649, 1998.
27. West, D. X.; Yang, Y.; Klein, T. L.; Goldberg, K. I.; Liberta, A. E.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S. *Polyhedron*, 14(20-21), 3051, 1995.
28. West, D. X.; Gebremedhin, H.; Romack, T. J. *Transition Met. Chem.*, 19, 426, 1994.
29. West, D. X.; Mokijewski, B. L.; Gebremedhin, H.; Romack, T. J. *Transition Met. Chem.*, 17, 384, 1992.
30. West, D. X.; Scovill, J. P.; Silverton, J. V.; Bavoso, A. *Transition Met. Chem.*, 11, 123, 1986.
31. Ketcham, K. A.; García, I.; Swearingen, J. K.; El-Sawaf, A. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 21, 859, 2002.
32. Rebolledo, A. P.; Vieites, M.; Gambino, D.; Piro, O. E.; Castellano, E. E.; Zani, C. L.; Souza-Fagundes, E. M.; Teixeira, L. R.; Batista, A. A.; Beraldo, H. *J. Inorg. Biochem.*, 99, 698, 2005.
33. Kovala-Demertzi, D.; Domopoulou, A.; Demertzis, M. A.; Papageorgiou, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 16(20), 3625, 1997.
34. West, D. X.; Bain, G. A.; Butcher, R. J.; Jasinski, J. P.; Li, Y.; Pozdniakiv, R. Y.; Valdés-Martínez, J.; Toscano, R. A.; Hernández-Ortega, S. *Polyhedron*, 15(4), 665, 1996.
35. West, D. X.; Saleda, J. S.; Liberta, A. E. *Transition Met. Chem.*, 17(6), 568, 1992.
36. Garg, B. S.; Prathapachandra Kurup, M. R.; Jain, S. K.; Bhoon, Y. K. *Transition Met. Chem.*, 16, 111, 1991.
37. West, D. X.; Carlson, C. S.; Liberta, A. E.; Scovill, J. P. *Transition Met. Chem.*, 15(5), 383, 1990.
38. Hofmans, H.; Geboes, P.; Desseyn, H. O. *Spectrochim. Acta*, 42A(9), 969, 1986.
39. Koch, K. R. *J. Coord. Chem.*, 22, 289, 1991.
40. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Fostiak, L. M.; García-Santos, I.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Polyhedron*, 23, 2303, 2004.
41. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; Ketcham, K. A.; West, D. X.; El-Sawaf, A. K. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 492, 2002.
42. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Fostiak, L. M.; García, I.; Llamas-Saiz, A. L.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 56b, 1297, 2001.
43. Beraldo, H.; Nacif, W. F.; Teixeira, L. R.; Rebouças, J. S. *Transition Met. Chem.*, 27, 85, 2002.
44. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1096, 2004.
45. Fostiak, L. M.; García, I.; Swearingen, J. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 22, 83, 2003.
46. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García, I.; West, D. X. *Polyhedron*, 22, 1147, 2003.
47. *MestRe-C*, version 2.3a, 2000.
48. *MestRe-C*, version 4.9.9.6, 2006.

12. Espectroscopía de Resonancia Magnética Heteronuclear

12.1. Espectro de ^{195}Pt del complejo $[\text{Pt}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

El único isótopo de platino cuyo espín nuclear es distinto de cero ($I=1/2$) y con una razonable abundancia y sensibilidad es el ^{195}Pt . El estudio de su desplazamiento químico (δ) por espectroscopia de RMN heteronuclear puede aportar datos acerca de la coordinación de los compuestos en disolución.

En la posición de la señal o señales correspondientes al ^{195}Pt influyen variables tales como:

- La naturaleza del disolvente: las señales en disolventes polares tales como dimetil-sulfóxido (DMSO) aparecen a frecuencias mayores respecto a las que se obtienen en disolventes apolares como cloroformo o diclorometano^(1,2).
- El estado de oxidación y el entorno coordinativo también influyen en la posición de la señal del ^{195}Pt . Así, el cambio de un átomo de oxígeno por otro de nitrógeno en la esfera de coordinación del platino provoca un desplazamiento a campo alto⁽³⁾.
- El efecto *trans* de los ligandos es otro de los factores importantes que determinan la posición de las señales⁽⁴⁾.
- Otro hecho importante a la hora de interpretar el desplazamiento químico del ^{195}Pt son los derivados de procesos de solvólisis. Así, al producirse un intercambio de un átomo de Cloro de la esfera de coordinación del Pt(II) por una molécula de DMSO se produce un desplazamiento a campo alto de la señal que puede llegar incluso a una magnitud de 1000 ppm^(1,4,5). En el caso de complejos con tiosemicarbazonas análogas con un anillo heterocíclico de piridina, los compuestos que experimentan solvólisis presentan señales para el ^{195}Pt entre -3100 y -3200 ppm, mientras que, cuando no se produce el intercambio, las señales se encuentran entre -2900 y -3000 ppm⁽⁶⁾.

El proceso de solvólisis de los complejos del tipo $[\text{Pt}(\text{L})\text{Cl}]$ sucede tal como se indicaba al estudiar los espectros RMN de ^1H ⁽⁷⁾:



En el único compuesto de Pt(II) que se ha podido caracterizar, $[\text{Pt}(\text{PzAm4DH})\text{Cl}]\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, el desplazamiento químico del Pt(II) es de -3058.1 ppm, un valor muy similar al encontrado para otros complejos plano-cuadrados de Pt(II) con tiosemicarbazonas⁽⁶⁻¹¹⁾. Este valor resulta intermedio entre los encontrados para complejos con ligandos derivados de 2-acetilpiridina tiosemicarbazonas⁽⁶⁾ para complejos que experimentan solvólisis en disolución y los que siguen manteniendo la misma coordina-

ción que en fase sólida, y es prácticamente coincidente con el encontrado para un entorno N_2S_2 para el Pt(II) en una tiosemicarbazona derivada de 1-fenilglioxal⁽¹²⁾, de -3055 ppm, lo que podría indicar un entorno similar en $[Pt(PzAm4DH)Cl] \cdot 1.5H_2O$, con un átomo de azufre del DMSO coordinando al átomo metálico en lugar del cloro.

TABLA 12.1: Asignación de la señal de RMN de ^{195}Pt (σ , ppm) para $[Pt(PzAm4DH)Cl] \cdot 1.5H_2O$

$[Pt(PzAm4DH)Cl] \cdot 1.5H_2O$	-3058.1
---------------------------------	---------

12.2. Espectros de ^{113}Cd

El ^{113}Cd es un isótopo con un espín de $\frac{1}{2}$ y una abundancia natural de un 12.26%, lo que, junto con el hecho de que su desplazamiento químico es muy sensible a la naturaleza de los átomos dadores a los que está unido, el número de coordinación y la geometría del entorno metálico, hacen del ^{113}Cd un isótopo muy interesante para analizar mediante espectroscopia de RMN heteronuclear⁽¹³⁻¹⁵⁾.

En este Trabajo se han obtenido espectros de RMN heteronuclear de ^{113}Cd de todos los complejos con haluros de Cd(II) y también todos los que contienen acetatos en su estructura, excepto en el caso del compuesto $[Cd(PzAm4DM)(OAc)]_2$, probablemente por su menor solubilidad en DMSO.

El tiempo de relajación para haluros inorgánicos aumenta en el orden de $^{113}CdI_2 < ^{113}CdBr_2 < ^{113}CdCl_2$. Normalmente estas resonancias están apantalladas debido a una contribución paramagnética a la constante de apantallamiento, de modo que la introducción de uniones covalentes aumentará dicha contribución. Además, los núcleos de ^{113}Cd unidos covalentemente dan resonancias desapantalladas con respecto a las correspondientes $^{113}Cd^{+2}$ solvatadas⁽¹⁶⁾.

En todos los complejos con haluros de Cd(II) aparece una única señal en los espectros, más desapantallada que la referencia $Cd(ClO_4)_2$. En la tabla 12.2 se recogen los desplazamientos químicos de ^{113}Cd para los complejos de los haluros de cadmio(II) con los distintos ligandos. El ancheamiento de algunas señales puede deberse a factores tales como un equilibrio de intercambio dinámico con el disolvente^(17,18).

La observación de una única resonancia concuerda con la existencia de un solo centro metálico en las moléculas, siendo el desplazamiento químico muy similar al encontrado en otros complejos pentacoordinados similares con la tiosemicarbazona actuando como ligando tridentado NNS del tipo $[Cd(HL)X_2]$ ^(6,18-24), mientras que si un átomo de oxígeno de una molécula de DMSO estuviese coordinando al átomo metálico, se obtendría un desplazamiento a campo alto de la señal⁽¹⁷⁾ o, en el caso de estar presentes en disolución ambas especies, $[Cd(HL)X_2]$ y $[Cd(HL)X_2(DMSO)]$, se observarían dos

señales en el espectro⁽⁶⁾. Por lo tanto, de los valores de desplazamiento químico de estos compuestos deducimos que la coordinación que se da en estado sólido se mantiene en disolución.

TABLA 12.2. Asignación de las señales de RMN de ^{113}Cd (σ , ppm) para los compuestos con haluros de Cd(II)

	Cl	Br	I
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DH})\text{X}_2]$	369.20	357.08	290.97
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{X}_2]$	393.71	351.59	287.01
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4E})\text{X}_2]$	394.688	375.54	337.74
$[\text{Cd}(\text{HPzAm4DM})\text{X}_2]$	408.57	371.73	299.79
$[\text{Cd}(\text{HPzAmpip})\text{X}_2]$	407.36	378.79	297.68
$[\text{Cd}(\text{HPzAmhexim})\text{X}_2]$	403.01	374.81	295.86
CdX_2	204	373	286
CdX_3^-	398	285	124
CdX_4^{2-}	442	351	44

En todas las series de complejos se observa también un desapantallamiento mayor en los compuestos con cloruros, seguido de los bromuros, siendo los más apantallados los complejos con ioduros, siendo una consecuencia natural de la mayor electronegatividad del cloro respecto del bromo y del yodo.

Se observa un mayor desplazamiento en las señales en los complejos con respecto a los dihaluros de cadmio⁽¹⁴⁾ en caso del cloro, lo cual puede ser indicativo de enlaces más fuertes con los ligandos en estos complejos respecto a sus análogos con bromo e yodo⁽⁶⁾.

Por otra parte, cabe resaltar que existe una diferencia en el intervalo 12-42 ppm entre los desplazamientos químicos en los complejos con cloro y bromo, mientras que esta diferencia de desplazamientos químicos es mayor entre bromo e yodo (38-81 ppm), lo que puede relacionarse con el tamaño del halógeno, ya que, al incrementarse dicho tamaño, se produce un apantallamiento de la señal. El volumen del sustituyente sobre el átomo de nitrógeno del grupo tioamida también influye en la posición de estas señales; así, en general, las señales están más desapantalladas se dan en los complejos con tiosemicarbazonas disustituídas sobre N(4), tal como sucede en sus complejos análogos donde el anillo heterocíclico presente es de piridina⁽⁶⁾.

En el caso de los complejos que contienen acetato de cadmio (Tabla 12.3), se han podido identificar dos señales en el espectro de una intensidad claramente observable y una tercera en torno a -15 ppm que es más difícil de ver y de diferenciar del ruido de fondo y que no se recoge en la Tabla 12.3.

Las dos señales claramente visibles aparecen en torno a 250 y 450 ppm, respectivamente, y son prácticamente coincidentes con las encontradas en los espectros de RMN en DMSO correspondientes a los complejos dímeros $[\text{Cd}(\text{L})(\text{OAc})]_2$ análogos derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazonas^(6,19-22).

TABLA 12.3: Asignación de las señales de RMN de ^{113}Cd (σ , ppm) para complejos derivados del acetato de cadmio

$[\text{Cd}(\text{PzAm4DH})(\text{OAc})]_2$	247.04 460.18
$[\text{Cd}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	247.30 454.01
$[\text{Cd}(\text{PzAm4E})(\text{OAc})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	249.30 454.02
$[\text{Cd}(\text{PzAm4Pip})(\text{OAc})]_2$	247.81 464.67
$[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{OAc})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	247.27 463.14

La presencia de las dos señales en torno a 250 y 450 ppm, respectivamente, y una tercera de pequeña intensidad en torno a -15 ppm resulta acorde con la presencia de átomos de cadmio en diferentes entornos⁽²⁵⁾, lo que podría deberse a un equilibrio de intercambio con el disolvente tal como el que se propone para el complejo $[\text{Cd}(\text{Am4DH})(\text{OAc})]_2$ ⁽²⁶⁾. Así, a partir de los complejos dímeros $[\text{Cd}(\text{L})(\text{OAc})]_2$ se produciría un equilibrio de formación de un complejo octaédrico con el ligando unido a dos moléculas de tiosemicarbazona y también la formación de $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, que daría lugar a la señal de pequeña intensidad en torno a -15 ppm difícil de observar:



La señal a campo bajo, en torno a 450 ppm, se debería a la presencia de la especie $[\text{Cd}(\text{L})_2]$, mientras que la señal que aparece alrededor de 250 ppm sería debida a la especie dímera $[\text{Cd}(\text{L})(\text{OAc})]_2$ presente en fase sólida o bien a su monómero $[\text{Cd}(\text{L})(\text{OAc})]$, probablemente con DMSO. Entonces, tendríamos en disolución un equilibrio entre la especie pentacoordinada $\text{CdN}_2\text{O}_2\text{S}$ y la hexacoordinada CdN_4S_2 . La señal en torno a 250 ppm se explicaría por la presencia de dos átomos de oxígeno coordinando al $\text{Cd}(\text{II})$ ⁽²⁶⁾, que daría lugar a una señal más apantallada respecto a los complejos pentacoordinados con haluros de cadmio, mientras que la señal en torno a 450 ppm resulta acorde con la esperada para una coordinación octaédrica del tipo CdN_4S_2 ⁽¹⁷⁾.

La hipótesis de la formación de las especies $[\text{Cd}(\text{L})_2]$ también se ve respaldada por la obtención del complejo cristalino $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})_2] \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a partir de una disolución en DMSO del sólido pulverulento $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{OAc})]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de partida.

12.3. Espectros de ^{199}Hg

Se han registrado los espectros de RMN heteronuclear de ^{199}Hg de todos los complejos sintetizados con haluros de este metal, recogándose en la tabla 12.4 las señales que han podido identificarse como correspondientes a este metal. Cabe destacar que no se ha podido asignar las señales correspondientes a los complejos con tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4), probablemente por la menor solubilidad de estos compuestos en DMSO, y, del resto de complejos, sólo se ha podido obtener una señal asignable para los complejos sintetizados a partir de cloruro de mercurio(II) y del compuesto $[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]$.

TABLA 12.4: Asignación de las señales de RMN de ^{199}Hg (σ , ppm) para compuestos derivados de haluros de mercurio(II)

$[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2]$	-1059
$[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]$	-1433
$[\text{Hg}(\text{HPzAm4M})\text{Cl}_2]$	-1123
$[\text{Hg}(\text{HPzAm4E})\text{Cl}_2]$	-1094

Todos los compuestos muestran una única resonancia, lo que indica la existencia de un único entorno coordinante para el átomo metálico. Esta señal es relativamente ancha, lo que puede relacionarse con la anisotropía del desplazamiento químico que es común en $^{199}\text{Hg}^{(21)}$.

Los valores de los desplazamientos dependen de varios factores, como la geometría de coordinación en torno al mercurio o la naturaleza de las tiosemicarbazonas a las que se une⁽²⁷⁻³¹⁾. Así, en complejos tetraédricos el desplazamiento químico del ^{199}Hg suele situarse entre -800 y -900 ppm respecto al dimetilmercurio, mientras que en complejos pentacoordinados del tipo $[\text{Hg}(\text{HL})\text{Cl}_2]$ con tiosemicarbazonas tridentadas, se produce un desplazamiento de la señal a frecuencias más negativas, habitualmente en torno a -1050 ppm^(6,21,26), pudiendo llegar incluso a valores a campo más alto⁽³²⁾.

Así pues, los valores encontrados para el desplazamiento químico en los complejos obtenidos a partir de HgCl_2 , situados entre -1059 y -1123 ppm, resultan acordes con lo esperado en complejos pentacoordinados de mercurio. También resultaba previsible que el desplazamiento químico fuese más negativo en los complejos donde el N(4) está unido a un carbono respecto al encontrado en $[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Cl}_2]$, ya que, al aumentar el tamaño y el número de los grupos unidos a N(4), el desplazamiento químico toma valores más negativos, en la dirección del HgCl_2 libre (-1501 ppm)^(27,31). La mayor diferencia entre el desplazamiento químico en los complejos derivados de cloruro de mercurio(II) respecto al HgCl_2 libre en el compuesto con HPzAm4DH parece indicar también la existencia de un enlace más fuerte con el ligando tiosemicarbazona⁽²⁶⁾.

Por lo que respecta al desplazamiento químico del ^{199}Hg en el complejo $[\text{Hg}(\text{HPzAm4DH})\text{Br}_2]$, éste toma un valor de -1433 ppm respecto al dimetilmercurio, situándose claramente a campo alto respecto a los compuestos derivados de HgCl_2 , lo que, como se discutía al estudiar los espectros de RMN de ^{113}Cd , puede relacionarse con la menor electronegatividad del bromo respecto al cloro, provocando un mayor apantallamiento de la señal correspondiente al átomo metálico.

Bibliografía

1. Sundquist, W. I.; Ahmed, K. J.; Hollis, L. S.; Lippard, S. J. *Inorg. Chem.*, 26, 1524, 1987.
2. Al-Allaf, T.; Castan, P.; Turpin, R.; Wimmer, S.; Bernardinelli, G. *Transition Met. Chem.*, 17, 579, 1992.
3. Tsiveriotis, P.; Hadjiliadis, N.; Stavropoulos, G. *Inorg. Chim. Acta*, 261, 83, 1997.
4. Marzilli, L. G.; Hayden, Y.; Reily, M. D. *Inorg. Chem.*, 25, 974, 1986.
5. Kerrison, J. S.; Sadler, P. J. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 861, 1977.
6. García Santos, M. I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
7. Koch, K. R. *J. Coord. Chem.*, 22, 289, 1991.
8. Kovala-Demertzi, D.; Demertzis, M. A.; Miller, J. R.; Papadopoulou, C.; Dodorou, C.; Filousis, G. , S. K.; *J. Inorg. Biochem.*, 86, 555, 2001.
9. Kovala-Demertzi, D.; Yadav, P. N.; Demertzis, M. A.; Coluccia, M. *J. Inorg. Biochem.*, 78, 347, 2000.
10. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; Fostiak, L. M.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 728, 2005.
11. Fostiak, L. M.; García, I.; Swearingen, J. K.; Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X. *Polyhedron*, 22, 83, 2003.
12. Castiñeiras, A.; Bermejo, E.; West, D. X.; Ackerman, L. J.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S. *Polyhedron*, 18, 1463, 1999.
13. Summers, M. F. *Coord. Chem. Rev.*, 86, 43, 1988.
14. Ackerman, J. J. H.; Orr, T. V.; Bartuska, V. J.; Maciel, G. E. *J. Am. Chem. Soc.*, 101(2), 341, 1979.
15. Drakenberg, T.; Björk, N. O.; Portanova, R. *J. Phys. Chem.*, 82(22), 2423, 1978.
16. Lobana, T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Sordo, J.; García-Tasende, M. S.; Vázquez-López, E. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 4289, 1997.
17. Casas, J. S.; Castaño, M. V.; García-Tasende, M. S.; Martínez-Santamarta, I.; Sánchez, A.; Sordo, J.; Castellano, E. E.; Zukerman-Schpector, J. *J. Chem. Research (S)*, 324, 1992; *J. Chem. Research (M)*, 2626, 1992.
18. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Carballo, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 625(6), 961, 1999.
19. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 1096, 2004.
20. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Fostiak, L. M.; García-Santos, I.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Polyhedron*, 23, 2303, 2004.
21. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; Ketcham, K. A.; West, D. X.; El-Sawaf, A. K. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 492, 2002.
22. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; Fostiak, L. M.; García, I.; Llamas-Saiz, A. L.; Swearingen, J. K.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 56b, 1297, 2001.
23. Castiñeiras, A.; García, I.; Bermejo, E.; West, D. X. *Polyhedron*, 19, 1873, 2000.

24. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Liberta, A. E.; Maichle-Mössmer, C.; West, D. X. *Z. Naturforsch.*, 54b, 777, 1999.
25. Casas, J. S.; Castaño, M. V.; Castellano, E. E.; García-Tasende, M. S.; Sánchez, A.; Sanjuán, M. L.; Sordo, J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 83, 2000.
26. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; West, D. X. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631, 2011, 2005.
27. Isab, A. A.; Perzanowski, H. P. *J. Coord. Chem.*, 21, 247, 1990.
28. Lobana, T. S. *Coord. Chem. Rev.*, 63, 161, 1985.
29. Lobana T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; García-Tasende, M. S.; Sordo, J. *Inorg. Chim. Acta*, 267, 169, 1998.
30. Lobana, T. S.; Sánchez, A.; Casas, J. S.; Castiñeiras, A.; Sordo, J.; García-Tasende, M. S. *Polyhedron*, 17(21), 3701, 1998.
31. Isab, A. A.; Perzanowski, H. P. *J. Coord. Chem.*, 21, 247, 1990.
32. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Maichle-Mössmer, C.; Strähle, J.; West, D. X. *Polyhedron*, 18, 3695, 1999.

13. Ciclación de tiosemicarbazonas

En la introducción de la presente Memoria ya habíamos comentado la posibilidad de obtener heterociclos por medio de la ciclación de compuestos orgánicos de cadena lineal adecuados y, en particular, partiendo de tiosemicarbazonas derivadas de aldehídos, a partir de los que se pueden conseguir heterociclos de seis y cinco miembros que contengan tres heteroátomos, demostrándose que la naturaleza del agente ciclante y de las tiosemicarbazonas de partida condiciona la estructura del heterociclo obtenido. Así, para la síntesis de anillos de seis miembros, se requiere que el residuo aldehídico de la tiosemicarbazona contenga un grupo carbonilo o un enlace carbono-halógeno conjugado con el enlace azometino, mientras que para la formación de heterociclos de cinco miembros es determinante para el resultado de la reacción la presencia o no de un sustituyente sobre el nitrógeno imino⁽¹⁻⁵⁾. De hecho, las tiosemicarbazonas no sustituidas en N3 dan lugar a 1,3,4-tiadiazolinas y las sustituidas a 1,2,4-triazol-3-*tionas* preferentemente o tiadiazoles si existen grupos (R) con tendencia a retirar carga electrónica unidos a la parte hidrazónica (R-CH=N-N<). En cualquier caso, el proceso, que es de tipo oxidativo y está inducido por sales metálicas, se produce preferentemente en tiosemicarbazonas N-monosustituidas.

Este comportamiento generalizado se altera y amplía en las tiosemicarbazonas derivadas de la 2-piridininformamida⁽⁶⁾ y 2-pirazininformamida⁽⁷⁾ obtenidas en nuestro grupo de investigación, puesto que la presencia del grupo NH₂ sobre el carbono azometino da lugar a la formación de derivados de 1,2,4-triazol-3-*tiona* y 1,3,4-tiadiazolina, además de procesos de condensación intermoleculares, lo que depende fundamentalmente de la tiosemicarbazona de partida.

13.1 Ciclación de tiosemicarbazonas n-monosustituidas

En presencia de sales de níquel, cadmio y mercurio(II) y en medio etanólico o en DMF, los ligandos HPzAm4M y la HPzAm4E pueden dar lugar a procesos de ciclación por una reacción intramolecular para formar 4-metil-4H-5-(pirazina-2'-il)-1,2,4-triazol-3-*tiona* (HPzM124tazt) o 4-etil-4H-5-(pirazina-2'-il)-1,2,4-triazol-3-*tiona* (HPzE124tazt).

Se propone un mecanismo general como el indicado en la Fig. 13.1, que implica la eliminación de amoníaco a partir de la tiosemicarbazona en su forma *tiona*, mediante un ataque nucleofílico reversible del átomo de nitrógeno tioamida (N4) sobre el átomo de carbono C6 unido al nitrógeno azometino (N2), con ruptura heterolítica del enlace C6-N5 y la consiguiente ciclación^(6,8).

El ligando cristalino 4-metil-4H-5-(pirazina-2'-il)-1,2,4-triazol-3-*tiona* (HPzM124tazt), cuya estructura se puede ver en la Fig. 13.2, fue obtenido como producto de una reacción de HPzAm4M con NiI₂ en etanol, y se estabilizó en forma neutra (*tiona*). Por otra parte, también se han obtenido los complejos poliméricos neutros [Cd(PzM124tazt)₂]_n (Fig. 13.3), [Hg(PzM124tazt)₂]_n (Fig. 13.4) y

$[\text{Hg}(\text{PzE124tazt})_2]_n$ (Fig. 13.5), por recristalización en DMF de los compuestos sólidos pulverulentos $[\text{Cd}(\text{HPzAm4M})\text{Cl}_2]$, $[\text{Hg}(\text{HPzAm4M})\text{Cl}_2]$ y $[\text{Hg}(\text{HPzAm4M})\text{Cl}_2]$, respectivamente. En los tres complejos el ligando se comporta como triazol-tiolato, aunque la coordinación al metal es distinta.

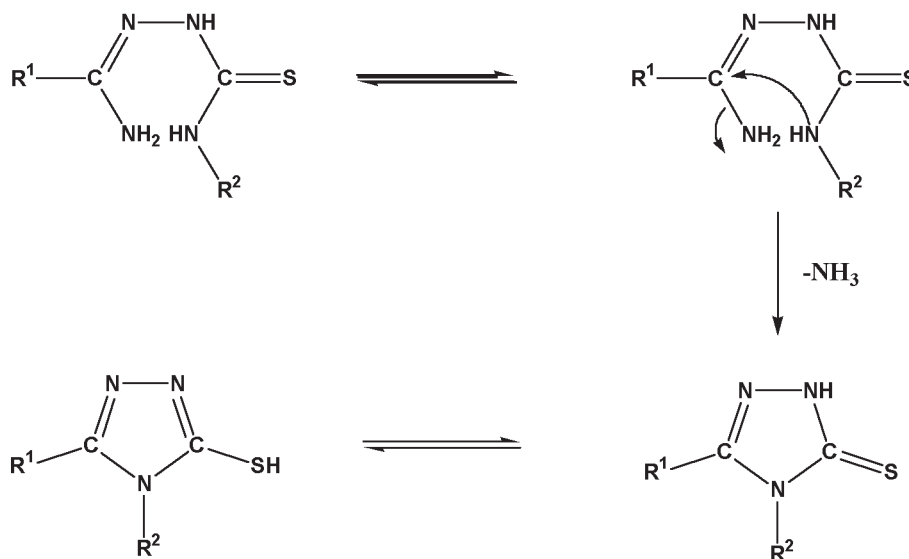


Fig. 13.1

En los complejos, la triazol-tiona pierde el protón situado sobre N3, lo que puede suceder más fácilmente a partir de la forma tautomérica *tiol*, como se aprecia en la Fig. 13.1, para dar lugar a especies polímeras neutras⁽⁶⁾.

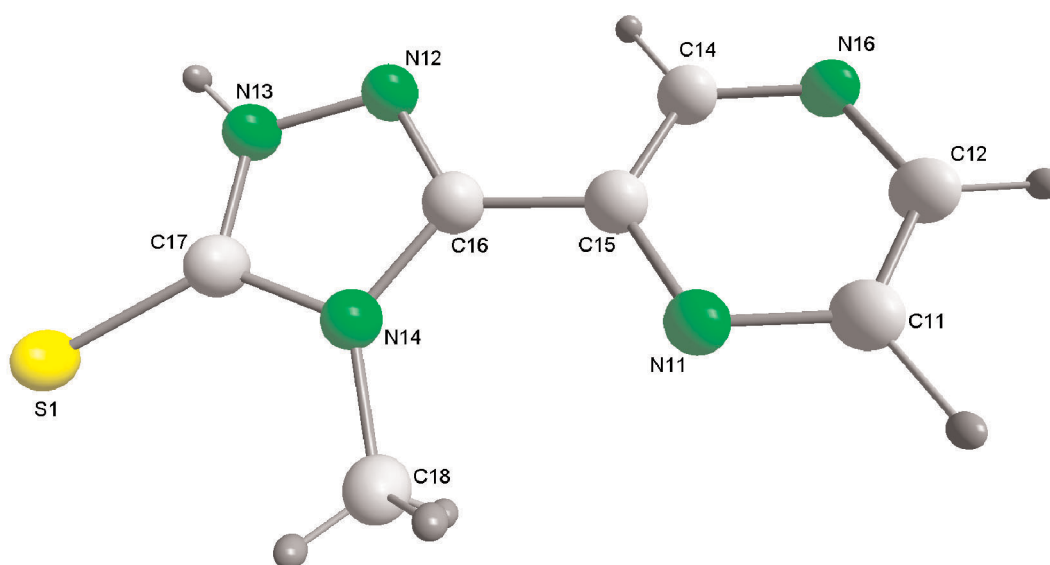


Fig. 13.2: Estructura cristalina de HPzM124tazt

TABLA 13.1: Distancias de enlace (Å) más significativas en compuestos derivados de 1,2,4-triazoles

	N(2)-N(3)	N(3)-C(7)	C(7)-S(1)	C(7)-N(4)	N(4)-C(6)	C(6)-N(2)	N(4)-C(8)	C(5)-C(6)	C(5)-N(1)	C(5)-C(4)
HHPzAm4M	1.388(2)	1.350(2)	1.6936(18)	1.321(2)		1.285(2)	1.449(3)	1.483(2)	1.328(3)	1.384(3)
HHPzM124tazt	1.364(2)	1.334(2)	1.6828(19)	1.371(2)	1.377(2)	1.304(2)	1.460(2)	1.469(2)	1.334(2)	1.389(3)
[Cd(PzM124tazt) ₂] _n	1.371(3)	1.313(3)	1.725(3)	1.352(3)	1.371(3)	1.314(3)	1.454(3)	1.465(4)	1.326(4)	1.378(4)
[Hg(PzM124tazt) ₂] _n	1.375(7)	1.309(8)	1.744(6)	1.372(7)	1.374(7)	1.310(8)	1.452(8)	1.463(8)	1.334(8)	1.415(9)
	1.381(6)	1.326(8) ¹	1.734(6)	1.370(7) ¹	1.363(7)	1.312(7)	1.458(8)	1.473(8)	1.342(8)	1.395(8)
[Hg(PzE124tazt) ₂] _n	1.374(8)	1.306(8)	1.737(7)	1.357(8)	1.381(9)	1.303(8)	1.521(9)	1.448(9)	1.327(9)	1.389(11)
	1.395(7)	1.303(8) ²	1.750(7)	1.369(8) ²	1.364(8)	1.317(8)	1.462(8)	1.462(8) ³	1.343(8)	1.372(9)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

1: $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z$; 2: $-x+\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; 3: $-x+1, -y+1, -z+1$

TABLA 13.2: Ángulos de enlace (°) más significativas en compuestos derivados de 1,2,4-triazoles

	N(4)-C(6)-N(2)	N(2)-N(3)-C(6)	N(3)-C(7)-C(6)	N(3)-C(7)-S(1)	N(3)-C(7)-N(4)	S(1)-C(7)-N(4)	N(1)-C(5)-C(6)	N(1)-C(5)-C(4)	C(4)-C(5)-C(6)	N(4)-C(6)-N(2)	N(4)-C(6)-C(5)
HPzAm4M	116.08(16)	118.48(15)	119.46(14)	116.74(16)	123.79(15)						
HPzM124tazt	111.34(15)	103.83(15)	113.66(15)	128.14(14)	103.98(16)	127.89(14)	107.20(15)	121.85(17)	118.89(16)	119.26(16)	121.18(16)
[Cd(PzM124tazt) ₂] _n	110.2(2)	106.3(2)	109.0(2)	125.0(2)	109.1(2)	125.8(2)	105.5(2)	121.2(3)	119.5(3)	119.3(3)	121.8(2)
[Hg(PzM124tazt) ₂] _n	110.9(5)	107.5(5)	106.9(5)	124.6(4)	111.4(5)	123.9(4)	103.2(5)	121.2(5)	120.7(5)	118.1(6)	122.9(5)
	110.7(5)	106.6(5)	108.4(4) ¹	127.6(4) ²	108.7(5) ²	123.6(5) ²	105.5(5) ¹	121.9(5)	118.1(5)	120.0(5)	123.5(5)
[Hg(Pz4124tazt) ₂] _n	109.0(6)	108.4(6)	107.2(6)	126.3(5)	110.4(6)	123.3(5)	105.0(6)	120.9(7)	120.0(6)	119.2(7)	124.9(6)
	110.3(5)	107.5(5)	106.3(5)	126.0(5) ³	111.6(6) ³	122.3(5) ³	104.3(5) ⁴	121.1(6)	119.0(6) ⁵	119.8(6) ⁵	121.6(6) ⁵

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

1: $x-\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z$; 2: $x+\frac{1}{2}, -y+\frac{1}{2}, z$; 3: $-x+\frac{1}{2}, y+\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; 4: $-x+\frac{1}{2}, y-\frac{1}{2}, -z+\frac{1}{2}$; 5: $-x+1, -y+1, -z+1$

En la tabla 13.1 se comparan las distancias de enlace de la tiosemicarbazona HPzAm4M con las correspondientes al ligando triazol-tiona formado, HPzM124tazt, y a los complejos cristalinos poliméricos de Cd y Hg(II) obtenidos con la triazol-tiona correspondiente (PzM124tazt o PzE124tazt) desprotonada.

Comparando las distancias de enlace entre HPzAm4M y HPzM124tazt, se observa un ligero acortamiento de la distancia C7-S al formarse el heterociclo, aunque la diferencia entre ambas distancias no es excesiva. Dicha distancia de enlace C7-S (1.6828(19) Å) corresponde a la esperada para un doble enlace, y es similar, aunque ligeramente mayor, a la encontrada en otros ligandos 1,2,4-triazol-3-tiona similares sin coordinar^(1,8-11).

Sin embargo, la distancia de enlace que sufre más variación al formarse el heterociclo respecto a la tiosemicarbazona de partida es la C7-N4, que pasa de 1.321(2) Å en HPzAm4M a 1.371(2) Å en HPzM124tazt, lo que indica que existe una influencia mucho menor de la forma resonante con doble enlace C7=N4 respecto a lo que sucedía en HPzAm4M. El enlace que se forma en el heterociclo entre N4 y C6, tiene un valor de distancia de enlace (1.377(2) Å) muy similar al anterior, lo que indica que se trata de un enlace sencillo. Estos valores son prácticamente idénticos a los encontrados en otras triazol-tionas libres^(1,8-11).

Respecto a la distancia C6-N2, ésta sigue siendo formalmente un doble enlace, al igual que sucedía en el HPzAm4M de partida, aunque en la triazol-tiona se produce un alargamiento de esta distancia de enlace (1.304(2) Å frente a 1.285(2) Å en HPzAm4M), que coincide con la encontrada en otras triazol-tionas libres^(1,8-11).

Los enlaces N2-N3 y N3-C7 en HPzM124tazt siguen siendo enlaces sencillos desde el punto de vista formal, pero se acortan estas distancias de enlace respecto al HPzAm4M. Así, la distancia N2-N3 pasa a ser de 1.364(2) Å y la N3-C7 de 1.334(2) Å. Mientras que la distancia N3-C7 es similar a la de otras triazol-tionas, la N2-N3 es más corta de lo esperado, lo que sugiere un carácter de doble enlace mayor de lo habitual^(1,8-11).

Por lo que respecta a las distancias de enlace en los ligandos desprotonados PzM124tazt o PzE124tazt en los complejos poliméricos de Cd y Hg(II), no se producen variaciones demasiado significativas en las distancias de enlace C7-N4 y N4-C6 respecto a las encontradas en el HPzM124tazt libre, aunque tienden a acortarse ligeramente, siendo similares a las encontradas para complejos poliméricos de Hg(II)⁽⁶⁾ y de Ag(I)⁽¹²⁾ con triazol-tionas derivadas de 2-piridininformamida tiosemicarbazona.

La distancia N3-C7 se acorta claramente en los complejos poliméricos de Cd y Hg(II) respecto a lo que sucede en HPzM124tazt⁽⁶⁾, situándose próxima a 1.31 Å, excepto en una de las moléculas de ligando del complejo [Hg(PzM124tazt)₂]_n, donde en la molécula de ligando que coordina al Hg(II) a través de N3 la distancia es mayor (1.326(8) Å).

Sin embargo, la distancia de enlace que sufre mayor modificación respecto a la encontrada en HPzM124tazt es la C7-S. Al producirse la desprotonación sobre N3, el enlace N3-C7 se convierte en un enlace doble desde el punto de vista formal, mientras que el C7-S se convierte formalmente en un enlace simple, pasando el ligando a comportarse como triazol-tiolato^(6,12). Sin embargo, existen diferencias entre las distancias de enlace C7-S en función del metal al que coordinen. Así, en el complejo polimérico de Cd, $[\text{Cd}(\text{PzM124tazt})_2]_n$, la distancia de enlace C7-S (1.725(3) Å) es menor que en los de Hg(II), lo que puede deberse a la mayor apetencia del azufre por el Hg respecto al Cd(II).

Finalmente, la distancia N2-N3 aumenta ligeramente en los complejos respecto a la triazol-tiona libre, tomando valores similares a los de los complejos poliméricos $[\text{Hg}(\text{M124tazt})_2]_n$ y $[\text{Hg}(\text{E124tazt})_2]_n$, obtenidos a partir de tiosemicarbazonas mono-sustituídas sobre N4 derivadas de 2-piridininformamida tiosemicarbazona⁽⁶⁾.

Si comparamos los ángulos de enlace en los que están implicados los átomos del heterociclo formado para HPzM124tazt respecto a la tiosemicarbazona de partida (Tabla 13.2), se observa una apertura considerable del ángulo N3-C7-S y una gran disminución en los ángulos C6-N2-N3 y N3-C7-N4, consecuencia de la ciclación.

Respecto a los valores de los ángulos en HPzM124tazt, podemos compararlos con otros ligandos triazol-tiona vistos en la bibliografía, y también respecto al valor ideal para un ciclo pentagonal (108°). Así, los ángulos endocíclicos en HPzM124tazt oscilan entre un mínimo de 103.83(15)° para C6-N2-N3 y un máximo de 113.66(15)° para N2-N3-C7, siendo la diferencia entre el valor máximo y mínimo de los ángulos endocíclicos de unos 10°, y con una diferencia menor de 6° respecto al valor ideal para el pentágono para cada uno de los ángulos del ligando cíclico.

El ángulo N3-C7-N4 (103.98(16)°) también tiene un valor claramente por debajo de los 108° ideales, mientras que el N2-C6-N4 (111.34(15)°) está algo más de 3° por encima del valor ideal, siendo el ángulo C7-N4-C6, con un valor de 107.20(15)° el que más se aproxima al esperado para un pentágono regular.

Los valores de los ángulos endocíclicos coinciden casi perfectamente con los encontrados en otras triazol-tionas libres^(1,9-11), aunque cabe destacar que el valor del ángulo C7-N4-N6 (107.20(15)°) se sitúa ligeramente por debajo de lo que es habitual en este tipo de compuestos, aunque, sin embargo, es algo mayor que los encontrados en el complejo $[\text{Hg}(\text{HM124tazt})_2\text{Br}_2]$, donde el ligando 4-metil-4H-5-(piridina-2'-il)-1,2,4-triazol-3-tiona (HM124tazt) actúa como triazol-tiona neutra, y los ángulos C7-N4-C6 se sitúan en torno a 105°.

Por lo que respecta a los ángulos de enlace donde está implicado el átomo de azufre exocíclico, éstos se sitúan en torno a 128°, en concreto 128.14(14)° para N3-C7-S y 127.89(14)° para S-C7-N4, valores también similares a los encontrados en otras triazol-tionas libres^(1,9-11) y en el complejo $[\text{Hg}(\text{HM124tazt})_2\text{Br}_2]$ ⁽⁶⁾.

Al producirse la coordinación de la triazol-tiona a los átomos metálicos de Cd o Hg(II) en su forma aniónica y pasar a actuar como triazol-tiolato, se generan diferencias importantes tanto en los ángulos endocíclicos como en los que implican al azufre tiolato. Así, se produce una apertura significativa del ángulo N3-C7-N4, que pasa de estar situado por debajo de 104° en HPzM124tazt a tomar un valor por encima de los 108° ideales para un pentágono regular en los complejos. También se produce una apertura considerable del ángulo C6-N2-N3, aunque, en este caso, se sitúa en un promedio en torno a 107° en los complejos poliméricos $[\text{Cd}(\text{PzM124tazt})_2]_n$, $[\text{Hg}(\text{PzM124tazt})_2]_n$ y $[\text{Hg}(\text{PzE124tazt})_2]_n$. Por otra parte, se cierran de forma considerable los ángulos de enlace N2-N3-C7 y C7-N4-C6 comparándolos con los del HPzM124tazt, situándose en los complejos poliméricos en torno a 108° y 104° respectivamente, mientras que el ángulo endocíclico N2-C6-N4 es el que presenta menor variación con la coordinación del ligando aniónico, tomando valores entre 109° y 111° en los complejos. De las variaciones discutidas anteriormente, podemos concluir que, en general, en los complejos cristalinos con triazol-tiolatos del tipo $[\text{M}(\text{L})_2]_n$, los ángulos endocíclicos están más próximos a los 108° ideales en un pentágono regular, lo que puede deberse a la mayor deslocalización de carga en la cadena. Esta proximidad entre los valores de los ángulos endocíclicos es mayor en los complejos donde el ligando triazol actúa como aniónico^(6,12) respecto a los complejos cristalinos donde el ligando actúa en su forma neutra como triazol-tiona^(13,14). Por lo que respecta a los ángulos de enlace N3-C7-S y S-C7-N4, se produce una disminución de sus valores en los complejos poliméricos cristalinos, sobre todo en el caso de S-C7-N4. En general, los valores encontrados para todos los ángulos citados con anterioridad son similares a los de sus compuestos análogos con un anillo piridínico⁽⁶⁾ sobre C6.

Estructuras de los complejos

Como ya hemos indicado anteriormente, se han obtenido tres complejos donde las tiosemicarbazonas HPzAm4M y HPzAm4E, en presencia de haluros de Cd y Hg(II) en DMF, ciclan para dar 1,2,4-triazoles-3-tiona, que coordinan al metal en su forma aniónica (*tiolato*). Así, se han sintetizado los complejos cristalinos $[\text{Cd}(\text{PzM124tazt})_2]_n$, $[\text{Hg}(\text{PzM124tazt})_2]_n$ y $[\text{Hg}(\text{PzE124tazt})_2]_n$, que tienen en común que el átomo metálico siempre tiene un índice de coordinación cuatro y su naturaleza polimérica, pero que se diferencian en la forma de coordinación de las moléculas del ligando al metal, por lo que los discutiremos individualmente.

En el complejo polimérico de Cd(II), $[\text{Cd}(\text{PzM124tazt})_2]_n$ (Fig. 13.3), cada átomo de cadmio está coordinado a dos átomos de azufre y dos átomos de nitrógeno hidrazínico (N3) de cuatro ligandos distintos pero simétricamente equivalentes. Así, cada ligando triazol-tiolato actúa como ligando bidentado puente alterno entre dos átomos metálicos contiguos en la red cristalina a través del azufre exocíclico y de N3, generándose de esta forma ciclos de ocho miembros de forma análoga a la encontrada en los complejos cristalinos $[\text{Hg}(\text{M124tazt})_2]_n$ y $[\text{Hg}(\text{E124tazt})_2]_n$ ⁽⁶⁾. La coordinación a través de N3 y azufre como ligando bidentado puente alterno también se da en $[\text{Ag}(\text{E124tazt})]_6$ ⁽¹²⁾. Las

distancias de enlace entre metal y átomos donadores de ligando son de $2.210(2) \text{ \AA}$ para el enlace Cd-N3 y $2.5222(9) \text{ \AA}$ para Cd-S. Respecto a la distancia Cd-N3, cabe destacar que es mayor que las encontradas para los enlaces Cd-N2 con el átomo de nitrógeno azometino en los complejos con tiosemicarbazonas aniónicas, que solía situarse en torno a 2.3 \AA . Esta menor distancia Cd-N3 con triazol-tiolato respecto a la Cd-N2 con tiosemicarbazonas aniónicas puede ser debido al menor índice de coordinación del Cd(II) en el complejo $[\text{Cd}(\text{PzM124tazt})_2]_n$, lo que originará enlaces más fuertes con los átomos de ligando a los que se une. Respecto a los enlaces Cd-S, éstos son más fuertes que los correspondientes a las uniones Cd-S con tiosemicarbazonas aniónicas en los complejos cristalinos estudiados anteriormente, que tenían distancias de enlace mayores de 2.56 \AA . La distancia de enlace Cd-S en el complejo $[\text{Cd}(\text{PzM124tazt})_2]_n$ también es claramente menor que la encontrada para $[\text{Cd}(\mu^2\text{-HAMTT})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, con el ligando 4-amino-3-metil-1,2,4-triazol-5-tiona⁽¹³⁾ ($2.5709(6) \text{ \AA}$), lo que se debe a que en el complejo con HAMTT el ligando actúa en su forma neutra y a que el índice de coordinación del Cd(II) es seis.

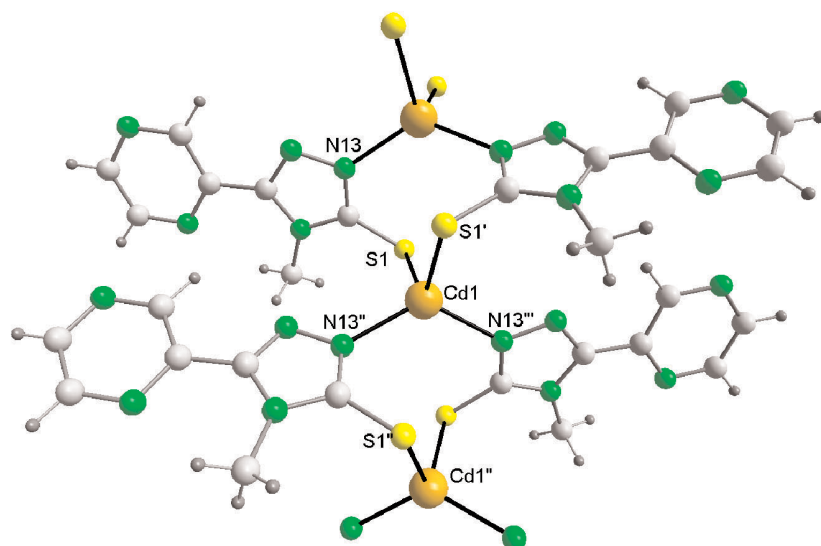


Fig. 13.3: Estructura cristalina de $[\text{Cd}(\text{PzM124tazt})_2]$

Por lo que respecta a los valores de los ángulos de enlace en torno al metal, éstos oscilan entre $101.14(7)^\circ$ para los dos ángulos N3-Cd-S en los que están implicados átomos N3 y S de triazol-tiolatos contiguos y $125.81(11)^\circ$ para N3-Cd-N3, siendo éste el valor más alejado del ángulo tetraédrico ideal de 109° . Los tres ángulos restantes toman valores muy cercanos a lo esperado para una coordinación tetraédrica ideal.

En el complejo cristalino $[\text{Hg}(\text{PzM124tazt})_2]_n$ (Fig. 13.4), de nuevo el metal está tetracoordinado, uniéndose también a cuatro átomos dadores de cuatro moléculas de triazol-tiolato distintas. Sin embargo, a diferencia del complejo de Cd(II) estudiado anteriormente, ahora no todas las moléculas de ligando (PzM124tazt) son equivalentes,

sino que existen dos moléculas cristalográficamente independientes de ligando en la unidad asimétrica. Así, una de estas moléculas de ligando aniónico actúa como ligando monodentado puente frente a dos átomos de Hg(II) contiguos a través del átomo de azufre exocíclico, mientras que la otra actúa de ligando bidentado puente alterno en el polímero, tal como sucedía en el complejo $[\text{Cd}(\text{PzM124tazt})_2]_n$ estudiado anteriormente. De esta forma, se genera un ciclo de 6 miembros al producirse la coordinación al metal, adoptando una forma que se podría describir como “media caja”, en lugar del ciclo de 8 miembros que se formaba en el complejo anterior.

TABLA 13.3. Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo tetracoordinado de Cadmio $[\text{Cd}(\text{PzM124tazt})_2]_n$

	$[\text{Cd}(\text{PzM124tazt})_2]_n$
Cd(1)-N(13)#1	2.210(2)
Cd(1)-N(13)#2	2.210(2)
Cd(1)-S(1)#3	2.5222(9)
Cd(1)-S(1)	2.5222(9)
Cd(1)-Cd(1)#4	4.3207(9)
N(13)#1-Cd(1)-N(13)#2	125.81(11)
N(13)#1-Cd(1)-S(1)#3	109.14(7)
N(13)#2-Cd(1)-S(1)#3	101.14(7)
N(13)#1-Cd(1)-S(1)	101.14(7)
N(13)#2-Cd(1)-S(1)	109.14(7)
S(1)#3-Cd(1)-S(1)	110.23(4)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $x, -y+1/2, z-1/2$; #2: $-x+3/2, y, z-1/2$; #3: $-x+3/2, -y+1/2, z$; #4: $-x+3/2, y, z+1/2$

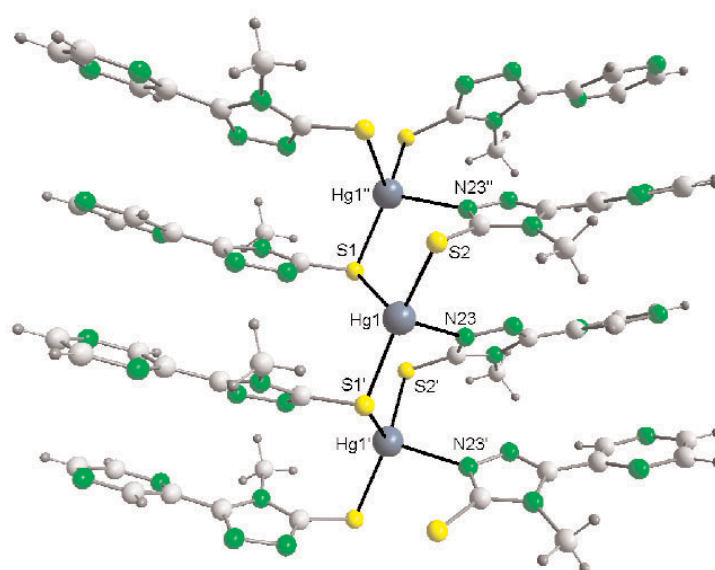


Fig. 13.4: Estructura cristalina de $[\text{Hg}(\text{PzM124tazt})_2]$

Por lo que respecta a las distancias de enlace entre el átomo de mercurio y los átomos dadores (Tabla 13.4), cabe resaltar que la distancia Hg(1)-S(2) con el átomo de azufre que sólo se une a un átomo de Hg(II), con un valor de 2.4217(14) Å, es menor que las otras distancias Hg-S con átomos de azufre que actúan como puente entre dos centros metálicos. Sin embargo, las distancias Hg-S entre el centro metálico y el átomo calógeno puente son muy distintas entre sí (2.4450(13) y 2.8042(15) Å, respectivamente). Los valores de distancia de enlace Hg(1)-S(2) y Hg(1)-S(1)#1, menores de 2.45 Å, son similares a los encontrados en los polímeros derivados de triazol-tiolatos obtenidos a partir de 2-piridininformamida tiosemicarbazona⁽⁶⁾, mientras que la distancia Hg(1)-S(1), por encima de 2.80 Å, resulta más acorde para la encontrada en enlaces Hg-S en los dímeros y polímeros de Hg(II) con tiosemicarbazonas donde el átomo de azufre actuaba de puente entre átomos metálicos. Respecto a la distancia Hg-N3 (2.457(5) Å), resulta sorprendente que dicho valor sea mayor que el de dos de las distancias Hg-S, indicando que este enlace es relativamente débil por comparación con los enlaces análogos en los complejos cristalinos [Hg(M124tazt)₂]_n y [Hg(E124tazt)₂]_n⁽⁶⁾, que presentan distancias de enlace Hg-N3 entre 2.28 y 2.38 Å.

TABLA 13.4. Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo tetracoordinado de mercurio [Hg(Pz4M124tazt)₂]_n

	[Hg(Pz4M124tazt) ₂] _n
Hg(1)-S(2)	2.4217(14)
Hg(1)-S(1)#1	2.4450(13)
Hg(1)-N(23)	2.457(5)
Hg(1)-S(1)	2.8042(15)
Hg(1)-Hg(1)#1	4.1330(2)
Hg(1)-Hg(1)#2	4.1330(2)
S(2)-Hg(1)-S(1)#1	143.27(5)
S(2)-Hg(1)-N(23)	100.04(11)
S(1)#1-Hg(1)-N(23)	99.31(12)
S(2)-Hg(1)-S(1)	98.92(4)
S(1)#1-Hg(1)-S(1)	112.03(4)
N(23)-Hg(1)-S(1)	89.92(12)
Hg(1)#2-S(1)-Hg(1)	103.66(5)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $x-1/2, -y+1/2, z$; #2: $x+1/2, -y+1/2, z$

Por lo que respecta a los ángulos de enlace en torno al centro metálico, la distorsión respecto a una geometría tetraédrica ideal se hace mucho más acusada. Así, el ángulo S(2)-Hg(1)-S(1)#1 (143.27(5)°) es mucho mayor que los 109° de un tetraedro ideal, mientras que el ángulo N(23)-Hg(1)-S(1), con un valor de 89.92(12)°, está muy por debajo de lo esperado para una geometría regular.

El último complejo obtenido con este tipo de ligandos es el $[\text{Hg}(\text{PzE124tazt})_2]_n$ (Fig. 13.5), donde, nuevamente, el átomo de mercurio está coordinado por cuatro átomos donadores de cuatro moléculas de ligando distintas. Sin embargo, a diferencia de los casos anteriores, el N3 hidrazínico no coordina al átomo metálico, sino que lo hacen en su lugar el N6 pirazínico y el N2 azometino, además de dos átomos de azufre exocíclicos. Respecto a los ligandos triazol-tiolato, existen dos ligandos cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica de la molécula. Una de estas moléculas de ligando aniónico actúa como ligando monodentado a través del átomo de azufre exocíclico, mientras que la otra molécula de ligando cristalográficamente independiente actúa como ligando tridentado bipuente alterno frente a tres centros metálicos distintos, dando lugar a la formación de la cadena polimérica. Los átomos donadores de este ligando puente son N2, N6 y azufre.

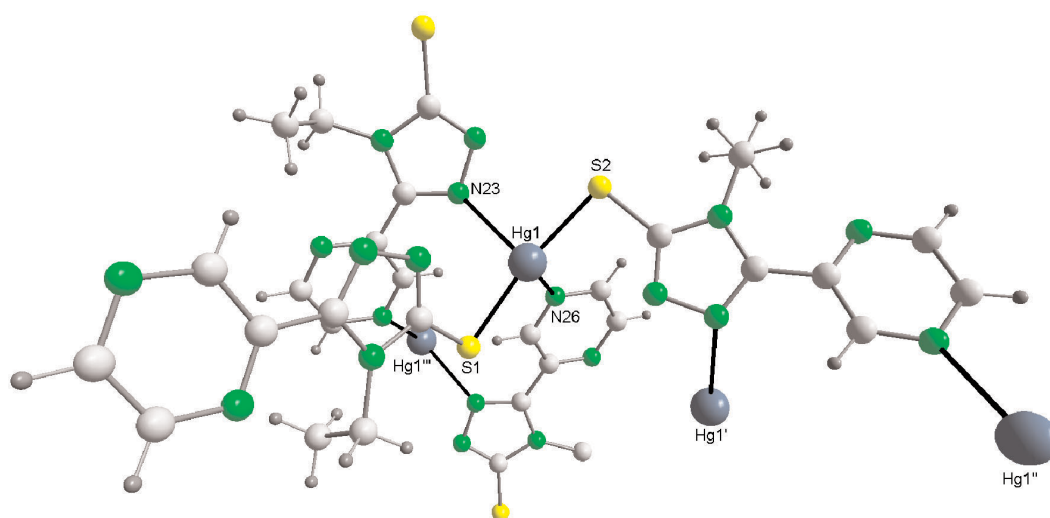


Fig. 13.5: Estructura cristalina de $[\text{Hg}(\text{PzE124tazt})_2]$

Por lo que se refiere a las distancias de enlace del Hg(II) con los átomos donadores (Tabla 13.5), cabe destacar que la distancia Hg-S(2) con el azufre del ligando monodentado ($2.3703(16) \text{ \AA}$) es prácticamente idéntica a la Hg-S(1) ($2.3728(16) \text{ \AA}$) con el átomo de azufre de la tiosemicarbazona que actúa como ligando tridentado puenteando distintos centros metálicos, y ambas distancias de enlace son menores que las encontradas en el complejo cristalino estudiado anteriormente, lo que nos indica una mayor fortaleza de enlace respecto a lo observado en otros complejos de Hg(II) con triazol-tionas derivadas de 2-piridininformamida tiosemicarbazona⁽⁶⁾. Por otra parte, cabe resaltar el hecho de que el enlace Hg-N2 ($2.606(6) \text{ \AA}$) es mucho más débil que las uniones entre mercurio y nitrógeno azometino en los complejos cristalinos con tiosemicarbazonas, donde el enlace Hg-N2 tenía unas distancias de enlace próximas a 2.3 \AA . Por lo que respecta al enlace Hg-N6, la distancia de enlace ($2.634(5) \text{ \AA}$) sí es similar a la del enlace análogo encontrado en el compuesto cristalino $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$ con la tiosemicarbazona desprotonada

(PzAm4Hexim), donde la distancia Hg-N6 era de 2.691(8) Å. En cualquier caso, las uniones Hg-N en el complejo $[\text{Hg}(\text{PzE124tazt})_2]_n$ son mucho más débiles que las Hg-S, lo que puede deberse tanto a la afinidad del mercurio por el azufre como a las limitaciones conformacionales de los ligandos.

TABLA 13.5. Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo tetracoordinado de mercurio $[\text{Hg}(\text{PzE124tazt})_2]_n$

	$[\text{Hg}(\text{PzE124tazt})_2]_n$
Hg(1)-S(2)	2.3703(16)
Hg(1)-S(1)	2.3728(17)
Hg(1)-N(23)	2.606(6)
Hg(1)-N(26)	2.634(5)
S(2)-Hg(1)-S(1)	163.42(6)
S(2)-Hg(1)-N(23)	90.86(12)
S(1)-Hg(1)-N(23)	102.87(12)
S(2)-Hg(1)-N(26)	96.90(12)
S(1)-Hg(1)-N(26)	91.79(12)
N(23)-Hg(1)-N(26)	92.54(17)

La coordinación del átomo metálico podría describirse como tetraédrica muy distorsionada. Dicha distorsión viene dada, sobre todo, por el valor del ángulo S(2)-Hg-S(1), de 163.42(6)°, más próximo al ángulo plano que a los 109° esperados para un tetraedro ideal. El resto de los ángulos en torno al mercurio se sitúan entre 90 y 103°, por lo que también se desvían significativamente de la idealidad, aunque mucho menos que el ángulo que implica a los dos átomos de azufre.

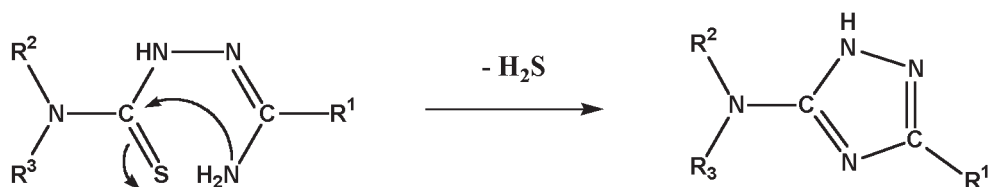
13.2. Ciclación de tiosemicarbazonas N-disustituidas

Cuando la 2-piridininformamida tiosemicarbazona está totalmente sustituida en el nitrógeno tioamida (N4), en principio no se dan ciclaciones por ataque intramolecular de N4 sobre C6 con eliminación de NH_3 para dar triazol-tionas como las estudiadas anteriormente. Sin embargo, sí hay otras alternativas para la ciclación, que implican un ataque del nitrógeno formamida (N5) sobre el carbono del grupo tiocarbonilo (C7).

Una posibilidad de ciclación sería la que conduce a la eliminación de H_2S mediante un mecanismo como el señalado en el Esquema A.1.

Dicha reacción puede describirse como un doble ataque electrofílico de los átomos de hidrógeno del grupo amino (NH_2) al átomo de azufre, al mismo tiempo que se produce un ataque nucleofílico del átomo de nitrógeno (N5) al átomo de carbono tiocarbonilo, que conducirían a la ruptura del enlace C7-S y la eliminación de H_2S , dando lugar

a la formación del 1,2,4-triazol. Este tipo de reacción se ha observado en nuestro Grupo de Investigación en tiosemicarbazonas disustituidas sobre N4 derivadas de 2-piridinfor-mamida tiosemicarbazona⁽⁶⁾, pero no se ha apreciado en los compuestos obtenidos en esta Memoria.



Esquema A.1

Otra posibilidad de ciclación para las tiosemicarbazonas disustituidas que sí se ha dado en algunos compuestos sintetizados en esta Memoria es la formación de un anillo 1,3,4-tiadiazolina, por ataque intramolecular del átomo de azufre sobre el carbono azo-metino, con eliminación de NH_2 , que pasamos a describir a continuación.

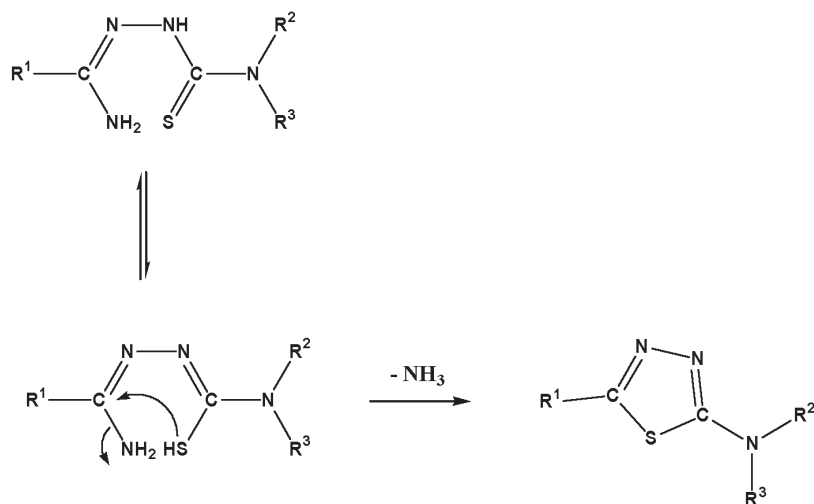
13.2.1. Formación de 1,3,4-tiadiazolina

La formación de 1,3,4-tiadiazolinas se debe producir mediante el mecanismo sugerido en el Esquema A.2, donde es determinante el equilibrio de tautomerización *tiona-tiol* de las tiosemicarbazonas⁽⁶⁾. También es posible que un ataque electrofílico del catión metálico sobre N2 pueda favorecer esta reacción, tal como sucede en derivados de aldehído-tiosemicarbazonas^(1,2) al producirse ciclaciones oxidativas para dar 1,3,4-tiadiazolinas. La ciclación de tiosemicarbazonas para dar 1,3,4-tiadiazolinas puede estar catalizada por FeCl_3 ^(15,16) o anhídrido acético⁽¹⁷⁻¹⁹⁾, según la bibliografía consultada. En esta memoria sólo se ha obtenido un compuesto cristalino en el que aparece una molécula de 1,3,4-tiadiazolina de cristalización, en el complejo de cadmio $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hexim})\text{I}_2] \cdot \text{PzHexim134tdaz} \cdot \text{DMSO}$. En este caso, por recrystalización en DMSO del complejo sólido pulverulento $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hexim})\text{I}_2]$, se obtiene el mismo complejo cristalino, pero con una molécula de 2-(N'-hexametenil)-5-(pirazina-2'-il)1,3,4-tiadiazol (PzHexim134tdaz) de cristalización.

Para el mecanismo de esta ciclación se propone que, partiendo de la forma *tiol* de la tiosemicarbazona, se produce un ataque nucleofílico reversible del átomo de nitrógeno amino (N5) sobre el átomo de hidrógeno del grupo *tiol*, con ruptura heterolítica del enlace carbono-nitrógeno amino al producirse el ataque nucleofílico intramolecular del azufre al átomo de carbono C6, generándose así el ciclo 1,3,4-tiadiazol (PzHexim134tdaz) del complejo cristalino $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hexim})\text{I}_2] \cdot \text{PzHexim134tdaz} \cdot \text{DMSO}$ (Fig. 13.6).

En el apartado dedicado al estudio por difracción de rayos X de los complejos cristalinos de Cd(II) ya se han discutido las distancias y ángulos de enlace de la tiosemicarbazona, y también el entorno de coordinación del metal en este complejo, por lo que

ahora nos centraremos en el análisis de las distancias y ángulos de enlace del anillo 1,3,4-tiadiazolina.



Esquema A.2

Las distancias de enlace C-N y N-N encontradas en el anillo PzHexim134tdaz (Tabla 13.6) indican que existe multiplicidad en esos enlaces y aromaticidad en el anillo de cinco miembros formado, como también ocurre en el 1,3,4-tiadiazol⁽²⁰⁾ y en otros 1,3,4-tiadiazoles sustituidos como 5-amino-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol⁽²¹⁾, 2,5-diamino-1,3,4-tiadiazol⁽²²⁾ o 2,5-bis(2-piridil)-1,3,4-tiadiazol⁽²³⁾, y también como sucede en 2-(N'-dimetil)-5-(piridina-2'-il)1,3,4-tiadiazol (DM134tdaz) y 2-(N'-piperidil)-5-(piridina-2'-il)1,3,4-tiadiazol (pip134tdaz)⁽⁶⁾ obtenidos por ciclación de derivados disustituídos sobre N4 de 2-piridininformamida tiosemicarbazona.

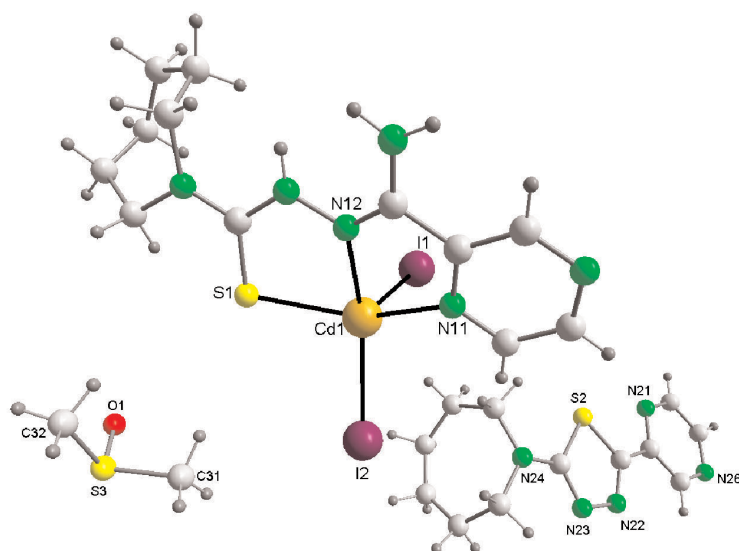


Fig. 13.6: Estructura de $[Cd(HPzAm4Hexim)I_2] \cdot PzHexim134tdaz \cdot DMSO$

Así, el PzHexim134tdaz presenta una distancia de enlace N2-N3 de 1.365(6) Å, que indica la existencia de un enlace algo más fuerte respecto a lo que se daba en las tiosemicarbazonas libres (Tabla 13.6), y, en concreto, en la estructura cristalina de HPzAm4Hexim, donde la distancia media N2-N3 era de 1.3715 Å. El valor de la distancia N2-N3 en PzHexim134tdaz es parecido al encontrado en 2,5-bis(2-piridil)-1,3,4-tiadiazol⁽²³⁾, pero menor que el de la mayoría de 1,3,4-tiadiazoles libres estudiados en la bibliografía^(6,20-22), aunque similar al de complejos de 1,3,4-tiadiazoles con Pt(II) donde el ligando coordina al metal a través de N2⁽⁶⁾. Por lo que respecta a la distancia C7-S, de 1.753(6) Å, resulta acorde con la presencia de un enlace sencillo C-S, resultando mayor que la observada en otros compuestos similares, mientras que la distancia de enlace C6-S (1.733(5) Å) es algo menor que la de otros 1,3,4-tiadiazoles⁽²⁰⁻²³⁾, donde las distancias C7-S y C6-S son muy próximas entre sí, y se sitúan en torno a 1.74 Å. El hecho de que las distancias C-S en PzHexim134tdaz sean relativamente dispares se debe a la distinta naturaleza de los sustituyentes sobre C6 y C7, que hacen que el enlace C6-S sea más fuerte que el C7-S, como sucede en las 1,3,4-tiadiazolinas derivadas de 2-piridininformamida tiosemicarbazona⁽⁶⁾.

Los otros enlaces entre átomos endocíclicos, C6-N2 y N3-C7, son formalmente dobles enlaces. Cabe destacar que el enlace C6-N2 es más corto (1.297(7) Å frente a 1.314(7) Å) que el C7-N3, lo que se debe de nuevo a los distintos sustituyentes sobre C6 y C7. Así, el enlace C6-N2 es más corto de lo habitual en este tipo de compuestos, aunque muy parecido al encontrado en un complejo neutro de Mn(II) con 2,5-diamino-1,3,4-tiadiazol⁽²⁴⁾, mientras que el enlace N3-C7 en PzHexim134tdaz tiene una distancia de enlace claramente mayor que la de DM134tdaz y pip134tdaz⁽⁶⁾. Finalmente, cabe resaltar que el enlace C7-N4, con una distancia de enlace de 1.332(7) Å, nos indica una cierta multiplicidad de enlace C-N, lo que justifica la relativa debilidad de los enlaces C7-S y C7-N3 respecto a C6-S y C6-N2, respectivamente. Los valores de distancias de enlace estudiados anteriormente son muy distintos a los encontrados en 5,5-dimetil-2-fenilimino-1,3,4-tiadiazolina⁽²⁵⁾, donde los enlaces N2-N3 y C7-N4 son formalmente enlaces dobles y los enlaces C6-N2 y C7-N3 son enlaces simples.

De los valores de los ángulos de enlace del ciclo, podemos destacar el del ángulo C6-S-C7, de 87.4(3)°, mucho menor que los 108° esperados en un pentágono regular, aunque dicho valor es acorde con los encontrados en otros ciclos 1,3,4-tiadiazoles, siendo incluso mayor que en otros compuestos similares^(6,22-24). Por lo que respecta al resto de ángulos de enlace endocíclicos, se sitúan entre 112.5(5)° para C7-N3-N2 y 114.6(5)° para el ángulo N3-N2-C6, valores que concuerdan con los encontrados para esta familia de compuestos^(6,20-24). Finalmente, debemos resaltar que los ángulos S-C7-N4 y N3-C7-N4, en los que interviene el nitrógeno N4 exocíclico, toman el mismo valor (123.7°), también dentro del intervalo esperado para 1,3,4-tiadiazoles^(21,22).

Los átomos del anillo tiadiazol forman parte de un mismo plano, con un valor de Rms de 0.0039.

TABLA 13.6: Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) significativos del anillo 1,3,4-tiadiazol en el complejo [Cd(HPzAm4Hex)I₂]·PzHexim134tdaz·DMSO

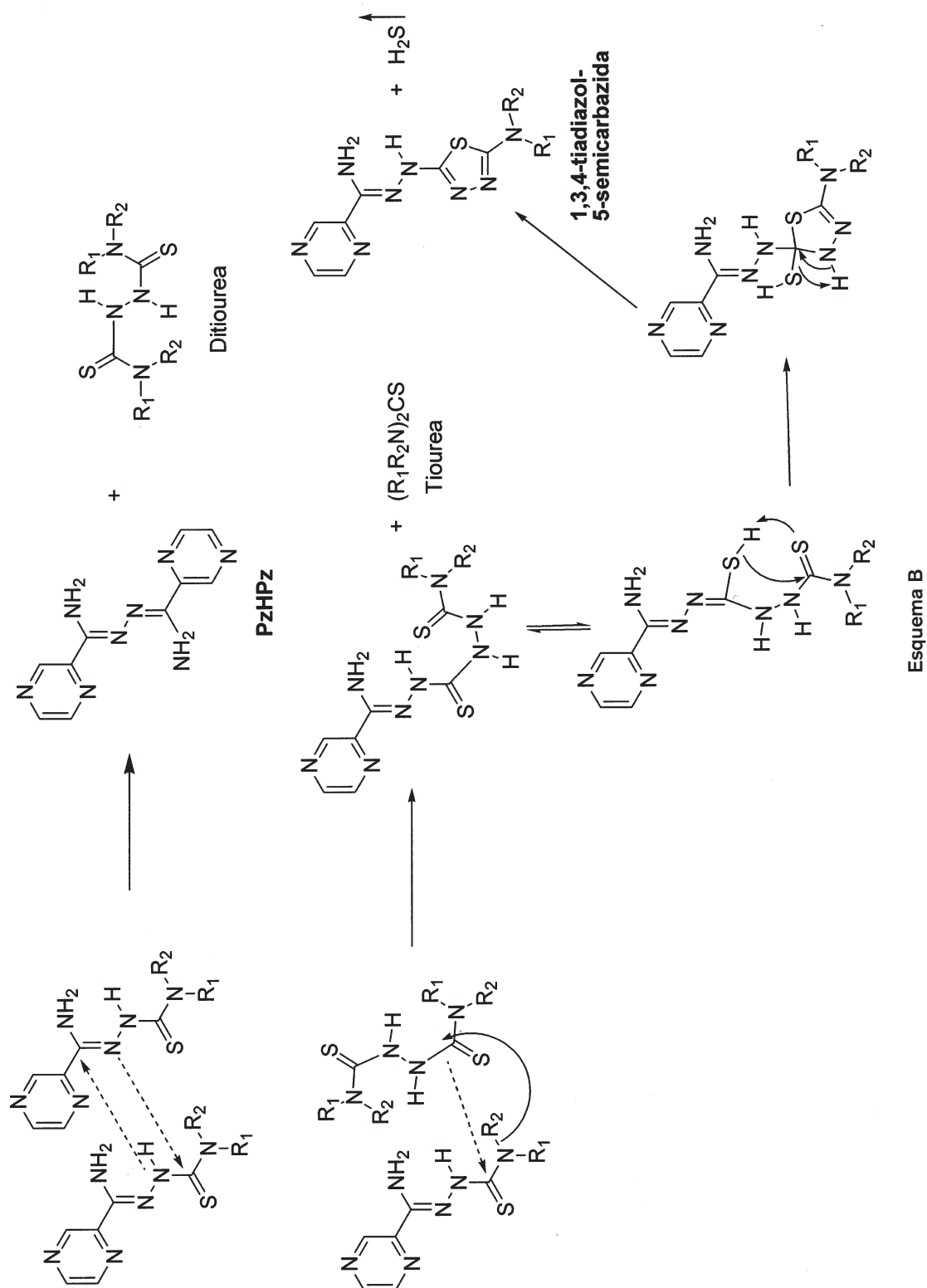
[Cd(HPzAm4Hex)I ₂]·PzHexim134tdaz·DMSO	
S(2)-C(27)	1.753(6)
S(2)-C(26)	1.733(5)
C(26)-N(22)	1.297(7)
N(22)-N(23)	1.365(6)
N(23)-C(27)	1.314(7)
C(27)-N(24)	1.332(7)
C(26)-S(2)-C(27)	87.4(3)
S(2)-C(27)-N(23)	112.6(4)
C(27)-N(23)-N(22)	112.5(5)
N(23)-N(22)-C(26)	114.6(5)
N(22)-C(26)-S(2)	112.8(4)
S(2)-C(27)-N(24)	123.7(5)
N(23)-C(27)-N(24)	123.7(6)

13.2.2. Ciclación y condensación

En presencia de iones metálicos de transición como níquel, zinc, cadmio o mercurio(II), también es posible, no solamente la ciclación de la tiosemicarbazona N-disustituida para formar el correspondiente tiadiazol, sino que se han obtenido estructuras cristalinas de 2-pirazinacarboxamida azina (PzHPz) y 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas. Este último tipo de productos han sido anteriormente obtenidos y caracterizados en reacciones de ciclación y condensación partiendo de tiosemicarbazidas⁽²⁶⁾ y tiosemicarbazonas^(6,7,27), por lo que su obtención no resulta novedosa. Sin embargo, la 2-pirazinacarboxamida azina (PzHPz), si bien ha sido sintetizada anteriormente, no fue obtenida como producto de reacciones de tiosemicarbazidas o tiosemicarbazonas, sino mediante la formación del éster metílico derivado de la reacción de 2-cianopirazina con metóxido sódico y su posterior reacción con 2-pirazinamida hidrazona⁽²⁸⁾.

El producto cristalino PzHPz ha sido obtenido en este Trabajo como resultado de la recrystalización de distintos complejos de Ni, Zn, Cd y Hg(II) con los ligandos HPzAm4DM y HPzAm4Hexim, y también formando parte del complejo metálico [Ni₂(PzHPz)₃](SO₄)₂·6H₂O, mientras que las 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas obtenidas ([Zn(HPzDMs134tdaz)Br₂] y [Hg(HPzPips134tdaz)(?-I)]_n), se sintetizaron por recrystalización en etanol de los complejos cristalinos [M(HL)X₂] de partida, donde HL es el correspondiente ligando tiosemicarbazona.

Como mecanismo posible para la formación tanto del producto PzHPz como de diversas 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas, proponemos el que se recoge en el Esquema B, que tendría como primer paso la condensación de 2 tiosemicarbazonas, por ataques



intermoleculares del N3 hidrazínico de una molécula de ligando sobre el C6 azometino de la otra, y del N2 azometino de esta última tiosemicarbazona sobre el C7 tiocarbonilo de la primera, para dar lugar a la formación de PzHPz y una ditiourea. La ditiourea, o la tiosemicarbazida derivada de la ruptura de la misma, puede reaccionar con una molécula de tiosemicarbazona tal como describe Scovill⁽²⁶⁾, para dar lugar a una tiosemicarbazona con un grupo tiourea sobre N4, que puede sufrir una reacción de ciclación intramolecular mediante el ataque nucleofílico del átomo de azufre (en forma de tautómero *tiol*) sobre el carbono tiourea del extremo de la molécula, lo que conduciría a la formación de la 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazida, tras la eliminación de H₂S.

La reacción entre una tiosemicarbazida y una tiosemicarbazona también se propone como mecanismo que puede dar lugar a la formación de 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas recogidas en la bibliografía consultada^(6,27).

13.2.2.1. 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas

En primer lugar, vamos a estudiar las estructuras cristalinas que involucran a los ligandos 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazida: [Zn(HPzDMs134tdaz)Br₂] y [Hg(HPzPips134tdaz)(μ-I)]_n. En el complejo de Zn(II), está presente el ligando 2-(N'-dimetil)-5-(2'-pirazinilformamida semicarbazida)-1,3,4-tiadiazol (HPzDMs134tdaz), que coordina al átomo metálico a través de tres átomos dadores de nitrógeno, mientras que en el complejo de Hg(II) el tiadiazol presente es el 2-(N'-piperidil)-5-(2'-pirazinilformamida semicarbazida)-1,3,4-tiadiazol (HPzPips134tdaz), que coordina al átomo metálico sólo a través de un nitrógeno pirazínico. En ambos casos los tiadiazoles han sido estabilizados formando parte de complejos metálicos aunque, por trabajos llevados a cabo en nuestro Grupo de Investigación, hemos comprobado que también es posible su obtención como moléculas sin coordinar, tal como sucede en la 2-(N'-metilfenil)-5-(acetilpirazinasemicarbazida)-1,3,4-triazol (HMps134tdaz)⁽⁷⁾ (Fig. 13.7).

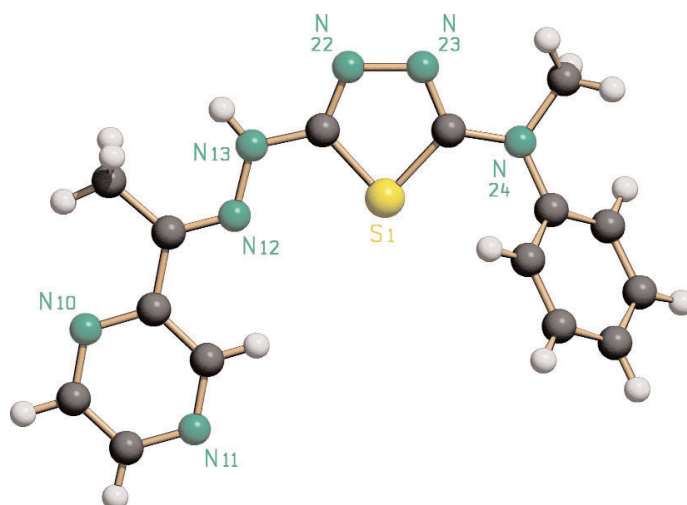


Fig. 13.7: Estructura de HMps134tdaz

En la Tabla 13.7 se recogen las distancias y ángulos de enlace de los tiadiazoles obtenidos en esta Memoria, que compararemos con otros datos bibliográficos. En la estructura cristalina de $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$ existen dos moléculas cristalográficamente independientes, por lo que, al estudiar las distancias y ángulos de enlace, hablaremos de valores medios. El complejo polimérico $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$ consiste en una cadena infinita, donde la unidad asimétrica contiene un átomo de mercurio tetracoordinado con átomos de yodo puenteando distintos centros metálicos.

En ambos complejos los enlaces C-S tienen distancias de enlace por encima de 1.71 Å, siendo mayores las del enlace C8-S (1.7535 Å de media en $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$ y 1.752(10) Å en $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$) respecto a las C7-S (1.722 y 1.724(10) Å, respectivamente), lo cual resulta acorde con lo encontrado en otras 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas, tanto libres^(7,26,27) como en el complejo $[\text{Ni}(\text{Ampip})(\text{Hpips134tdaz})](\text{ClO}_4)^{(6)}$, donde el 2-(N'-piperidil)-5-(2'-piridilformamida semicarbazida)-1,3,4-tiadiazol coordina al átomo metálico a través de N1, N2 y N6, tal como sucede en el complejo $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$. La mayor fortaleza de enlace C7-S respecto a C8-S puede deberse al distinto efecto del sustituyente sobre cada carbono más que a la coordinación del átomo metálico, ya que en el complejo polimérico $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$ la unión al centro metálico se produce a través de un nitrógeno pirazínico, y no a través de ninguno de los átomos del ciclo tiadiazol.

Por lo que respecta a los enlaces C8-N5 y N6-C7 del ciclo tiadiazol, ambos son formalmente enlaces dobles, con distancias de enlace próximas a 1.30 Å. Las distancias de enlace C8-N5 en ambos complejos son, respectivamente, 1.3155 y 1.305(13) Å, mientras que las distancias N6-C7 son menores, sobre todo en el caso de $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$, con un valor medio de 1.288 Å. Sin embargo, en este complejo de Zn(II), la diferencia entre las distancias de enlace C8-N5 y N6-C7 es mucho menor que en $[\text{Ni}(\text{Ampip})(\text{Hpips134tdaz})](\text{ClO}_4)^{(6)}$, donde los valores son, respectivamente, 1.294(4) y 1.357(9) Å. En ambos casos, y, en distinta medida, la mayor distancia de enlace N6-C7 parece deberse a que la coordinación de N6 al metal, que provoca un debilitamiento del enlace N6-C7, lo que también justifica la mayor fortaleza del enlace C7-S. Cabe destacar que, cuando las 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas están libres^(7,26,27), las distancias C8-N5 y N6-C7 son prácticamente idénticas, de forma similar a lo que sucede en $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$, donde ningún átomo de tiadiazol está en la esfera de coordinación del metal. El último enlace endocíclico, N5-N6, tiene una distancia de enlace muy cercana a 1.40 Å en los dos compuestos, próxima a los 1.46 Å de la hidracina, siendo también más larga que la distancia de enlace exocíclica N2-N3, que toma valores de 1.3905 y 1.379(11) en ambos complejos. Por los valores de estas distancias interatómicas podemos concluir que ambos enlaces N-N son formalmente sencillos, al igual que sucede con el enlace N3-C7. En este último caso, se aprecia una diferencia importante entre el complejo $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$, con una distancia media N3-C7 de 1.3745 Å, mayor que las de otras 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas similares^(6,7,26,27), y lo que sucede en el complejo polimérico de Hg(II), donde la distancia N3-C7 (1.346(13) Å) es similar⁽²⁷⁾ o menor^(6,26) que en otros tiadiazoles libres, pero

claramente superior a la observada en $[\text{Ni}(\text{Ampip})(\text{Hpips134tdaz})](\text{ClO}_4)^{(6)}$. La distancia de enlace C6-N2, menor de 1.30 Å, se corresponde con un enlace doble, tal como sucedía en las tiosemicarbazonas de partida.

TABLA 13.7: Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) significativos para la semicarbazida-1,3,4-tiadiazol en $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$ y $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$

	$[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$	$[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$
C(6)-N(2)	1.291(12)	1.287(13)
	1.297(12)	
N(2)-N(3)	1.396(10)	1.379(11)
	1.385(11)	
N(3)-C(7)	1.378(12)	1.346(13)
	1.371(13)	
C(7)-S	1.712(10)	1.724(10)
	1.732(10)	
S-C(8)	1.761(10)	1.752(10)
	1.746(11)	
C(8)-N(5)	1.312(12)	1.305(13)
	1.319(13)	
N(5)-N(6)	1.388(11)	1.403(13)
	1.399(11)	
N(6)-C(7)	1.292(12)	1.303(13)
	1.284(12)	
C(8)-N(4)	1.341(12)	1.354(13)
	1.356(13)	
C(6)-N(2)-N(3)	119.1(8)	117.1(8)
	117.7(8)	
N(2)-N(3)-C(7)	113.4(8)	115.0(8)
	112.4(8)	
N(3)-C(7)-N(6)	121.3(9)	123.5(10)
	121.2(9)	
N(3)-C(7)-S	122.6(7)	121.2(7)
	123.8(8)	
C(7)-S-C(8)	84.8(5)	86.4(5)
	85.8(5)	
S-C(8)-N(5)	116.1(8)	114.2(8)
	115.5(8)	
C(8)-N(5)-N(6)	109.2(8)	112.0(8)
	109.6(8)	
N(5)-N(6)-C(7)	113.8(8)	112.0(8)
	114.1(8)	
N(6)-C(7)-S	116.1(8)	115.3(8)
	115.0(8)	
S-C(8)-N(4)	119.2(8)	121.3(8)
	121.6(8)	
N(4)-C(8)-N(5)	124.7(9)	124.2(9)
	122.9(10)	

En cuanto a los ángulos de enlace endocíclicos, se sitúan en el intervalo 109-116°, excepto para el ángulo C7-S-C8, que toma un valor de 85.3° para $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$ y 86.4(5)° para $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$, dentro del intervalo esperado para las 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas^(27,29,30), aunque, en el caso de $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$, sorprende que esté claramente por debajo del valor encontrado en $[\text{Ni}(\text{Ampip})(\text{Hpips134tdaz})](\text{ClO}_4)$ ⁽⁶⁾, 87.4(4)°, ya que el modo de coordinación del ligando al metal es el mismo. Para el complejo $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$, los demás ángulos toman valores entre 109.2(8) y 116.1(8)°, un intervalo mayor del que se ha encontrado en otros ligandos tiadiazol de este tipo^(6,7,26,27), donde las diferencias entre estos ángulos suelen resultar del orden de 2-4°, tal como sucede en $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$, aunque también hay ejemplos de 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas donde las diferencias son mayores^(29,30). Por lo que respecta a los ángulos donde intervienen átomos exocíclicos, sus valores también resultan acordes con los encontrados en compuestos similares.

– Estructura de $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$

Como puede observarse en la Fig. 13.8 y en las tablas 13.8 a 13.10, el $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$ tiene al átomo metálico en un entorno pentacoordinado, donde el Zn(II) está unido al N1 pirazínico, N2 azometino y al N6 del anillo 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazida, completándose la esfera de coordinación del metal con dos átomos de bromo.

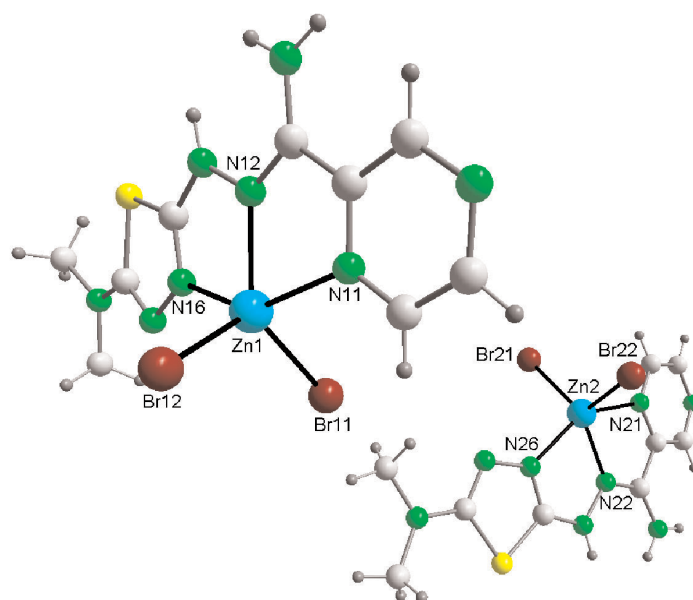


Fig. 13.8: Estructura de $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$

Respecto al entorno de coordinación del metal, puede describirse como piramidal de base cuadrada distorsionado para ambas moléculas de complejo presentes en la unidad

asimétrica, con valores de τ de 0.22 y 0.31 respectivamente (Tabla 13.8) para los núcleos metálicos Zn1 y Zn2, con el Br2 ocupando la posición apical de la pirámide.

TABLA 13.8: Grado de distorsión del poliedro de coordinación ideal t para el complejo pentacoordinado $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$

	$\beta(\text{N6-Zn-N1})$	$\alpha(\text{N2-Zn-Br1})$	Δ	τ
$[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$ (Zn1)	146.1(3)	132.6(2)	13.5	0.22
$[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$ (Zn2)	145.7(3)	127.2(2)	18.7	0.31

Por lo que se refiere a las distancias de enlace en torno al átomo metálico (Tabla 13.9), cabe destacar que las distancias Zn-N siguen el orden: $\text{Zn-N1} > \text{Zn-N6} > \text{Zn-N2}$. Así, la distancia de enlace Zn-N1 toma valores de 2.270(8) y 2.310(8) Å para ambas moléculas de complejo cristalográficamente independientes, mientras que las Zn-N2 azometino son de 2.095(8) y 2.082(8) Å, respectivamente, por lo que cabe concluir que las distancias Zn-N1 y Zn-N2 son muy similares a las encontradas en complejos de Zn(II) con tiosemicarbazonas estudiados con anterioridad. La distancia Zn-N6, con valores de 2.174(9) y 2.126(8) Å, es intermedia entre las dos mencionadas anteriormente, aunque más próxima a Zn-N2, sobre todo en el caso del núcleo metálico Zn2. Esta secuencia de fortaleza de enlace también se observa en $[\text{Ni}(\text{Ampip})(\text{Hpips134tdaz})](\text{ClO}_4)^{(6)}$, aunque, en ese complejo de Ni(II), la distancia de enlace Ni-N6 se aproxima más a Ni-N1. Respecto a las distancias Zn-Br, se sitúan entre 2.3804(17) y 2.3917(18) Å, similares a las encontradas en enlaces Zn-Br terminales para el átomo metálico en un entorno pentacoordinado⁽³¹⁾.

TABLA 13.9: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo pentacoordinado $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$

$[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$			
Zn(1)-N(12)	2.095(8)	Zn(2)-N(22)	2.082(8)
Zn(1)-N(16)	2.174(9)	Zn(2)-N(26)	2.126(8)
Zn(1)-N(11)	2.270(8)	Zn(2)-N(21)	2.310(8)
Zn(1)-Br(11)	2.3855(17)	Zn(2)-Br(22)	2.3804(17)
Zn(1)-Br(12)	2.3917(18)	Zn(2)-Br(21)	2.3827(17)

Los ángulos de enlace en torno al átomo metálico se desvían bastante de la idealidad de una pirámide de base cuadrada (Tabla 13.10). Así, los ángulos entre los átomos que forman la base de la pirámide (N6-Zn-N1 y N2-Zn-Br1) presentan valores entre 127.2(2) y 146.1(3)°, mientras que los ángulos donde interviene el átomo apical (Br2) se sitúan entre 93.0(2) y 116.2(2)° para ambas moléculas de complejo de la unidad asimé-

trica. El alejamiento de los ángulos *trans* de 180° y de los ángulos en los que participa el átomo apical de 90° indica una clara distorsión respecto a una geometría piramidal de base cuadrada ideal.

TABLA 13.10: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo pentacoordinado [Zn(HPzDMs134tdaz)Br₂]

[Zn(HPzDMs134tdaz)Br ₂]			
N(12)-Zn(1)-N(16)	75.5(3)	N(22)-Zn(2)-N(26)	75.3(3)
N(12)-Zn(1)-N(11)	71.7(3)	N(22)-Zn(2)-N(21)	71.2(3)
N(16)-Zn(1)-N(11)	146.1(3)	N(26)-Zn(2)-N(21)	145.7(3)
N(12)-Zn(1)-Br(11)	132.6(2)	N(22)-Zn(2)-Br(21)	127.2(2)
N(16)-Zn(1)-Br(11)	101.6(2)	N(26)-Zn(2)-Br(21)	103.6(2)
N(11)-Zn(1)-Br(11)	94.6(2)	N(21)-Zn(2)-Br(21)	91.0(2)
N(12)-Zn(1)-Br(12)	112.1(2)	N(22)-Zn(2)-Br(22)	116.2(2)
N(16)-Zn(1)-Br(12)	107.0(2)	N(26)-Zn(2)-Br(22)	102.5(2)
N(11)-Zn(1)-Br(12)	93.0(2)	N(21)-Zn(2)-Br(22)	98.7(2)
Br(11)-Zn(1)-Br(12)	113.82(6)	Br(21)-Zn(2)-Br(22)	115.44(6)

Tanto el anillo pirazínico (N1-C1-C2-N8-C4-C5), el grupo tiosemicarbazona (C6-N2-N3-C7-N6-S) y el anillo tiadiazol (C7-S-C8-N5-N6) pueden considerarse planos, siendo los átomos correspondientes al grupo tiosemicarbazona los que más se desvían de la planaridad, con valores de Rms de 0.0427 y 0.0184, respectivamente, para ambas moléculas de complejo presentes en la unidad asimétrica.

Por otra parte, los ángulos diédricos que forman los planos de mínimos cuadrados indicados anteriormente oscilan entre 1.77(0.45) y 3.31(0.49)° para el ángulo entre el plano del grupo tiosemicarbazona y el del anillo tiadiazol y entre 7.10(0.39) y 11.70(0.41)° para el ángulo diédrico entre pirazina y tiosemicarbazona, por lo que toda la molécula de ligando puede considerarse aproximadamente plana en este complejo.

– Estructura de [Hg(HPzPips134tdaz)(μ-I)]_n

Como puede observarse en las Fig. 13.9a y 13.9b, el [Hg(HPzPips134tdaz)(μ-I)]_n es un complejo polimérico donde el átomo de Hg(II) está tetracoordinado, uniéndose a un átomo de yodo que actúa como ligando monodentado respecto al centro metálico y a dos átomos de yodo que actúan como puente entre dos átomos de mercurio. La cuarta posición de coordinación está ocupada por el N8 pirazínico de una molécula de 2-(N'-piperidil)-5-(2'-pirazinilformamida semicarbazida)-1,3,4-tiadiazol (HPzPips134tdaz), que actúa como ligando monodentado, coordinándose de un modo muy distinto al observa-

do en el complejo de Zn(II) estudiado anteriormente, donde el ligando actuaba como tri-dentado.

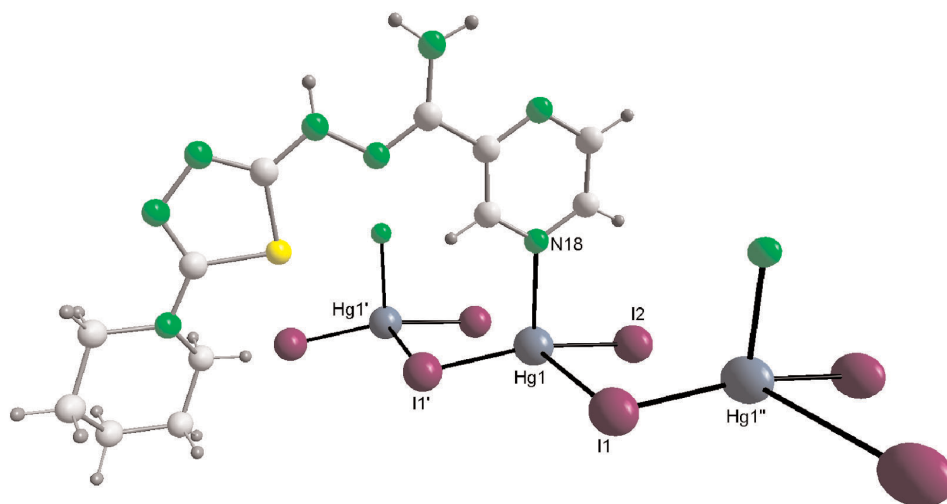


Fig. 13.9a: Estructura de $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$

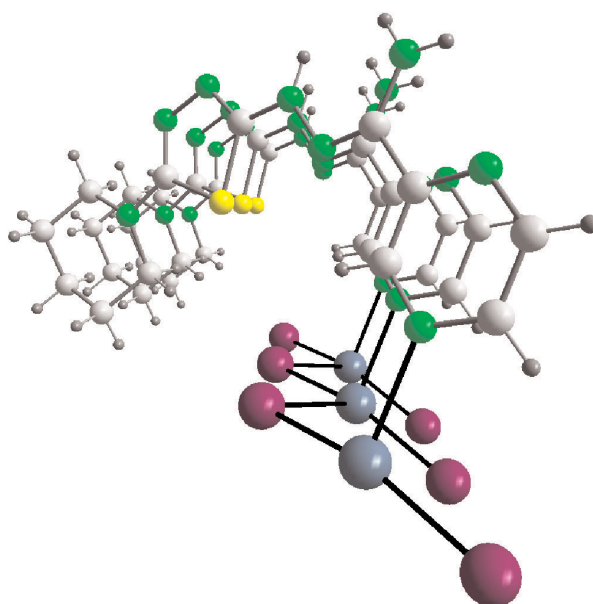


Fig. 13.9b: Estructura de $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$

A continuación pasamos a analizar las distancias de enlace (Tabla 13.11) del entorno de coordinación del metal. Así, la distancia Hg-N8 pirazínico (2.509(9) Å) es menor que la Hg-N1 pirazínico encontrada en los complejos dímeros o polímeros de Hg(II) con tio-semicarbazonas, que se situaba en torno a 2.6 Å, y también claramente menor respecto a la encontrada entre el átomo de mercurio y el mismo átomo coordinante de la pirazina (en aquel caso denominado N6) en el complejo tetracoordinado $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$, donde la distancia de enlace Hg-N6 era de 2.691(8) Å. El hecho de que la fortaleza de enlace

Hg-N8 sea mayor de la encontrada en los compuestos mencionados anteriormente puede deberse a que, en este caso, el ligando se comporta como monodentado.

El entorno de coordinación del metal se completa con un átomo de yodo que actúa como ligando monodentado (I2), y dos átomos de yodo que actúan como ligando puente entre dos átomos de Hg(II), I1 e I1#1. La unión Hg-I2 con el halógeno que actúa como ligando monodentado tiene una distancia de enlace de 2.6254(8) Å, bastante acorde con la esperada para un enlace Hg-I terminal, mientras que los enlaces Hg-I con los átomos de halógeno puente tienen unas distancias de enlace de 2.6356(8) y 3.3179(9) Å respectivamente, que son muy diferentes, situándose en los márgenes superior e inferior de lo que cabría esperar para este tipo de enlaces donde el átomo de halógeno actúa de puente entre dos átomos de Hg^(32,33).

TABLA 13.11: Distancias de enlace (Å) más significativas correspondientes a la coordinación del metal en el complejo tetracoordinado de mercurio [Hg(HPzPips134tdaz)(μ-I)I]_n

	[Hg(HPzPips134tdaz)(μ-I)I] _n
Hg(1)-N(18)	2.509(9)
Hg(1)-I(2)	2.6254(8)
Hg(1)-I(1)#1	2.6356(8)
Hg(1)-I(1)	3.3179(9)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, y+1, z; #2: x, y-1, z

Respecto a los enlaces en torno al átomo metálico (Tabla 13.12), éstos se sitúan entre 88.6(2) y 97.88(19)°, excepto el I2-Hg-I1#1, que toma un valor de 163.00(3), lo que sitúa a ambos átomos de yodo en posiciones casi *trans*, lo que hace que la coordinación se desvíe de forma considerable respecto a una geometría tetraédrica.

TABLA 13.12: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo tetracoordinado de mercurio [Hg(PzPips134tdaz)(μ-I)I]_n

	[Hg(HPzPips134tdaz)(μ-I)I] _n
N(18)-Hg(1)-I(2)	97.88(19)
N(18)-Hg(1)-I(1)#1	97.83(19)
I(2)-Hg(1)-I(1)#1	163.00(3)
N(18)-Hg(1)-I(1)	88.6(2)
I(2)-Hg(1)-I(1)	90.64(3)
I(1)#1-Hg(1)-I(1)	96.18(3)
Hg(1)#2-I(1)-Hg(1)	96.19(3)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: x, y+1, z; #2: x, y-1, z

Finalmente, cabe resaltar que, nuevamente, los grupos pirazina, tiosemicarbazona y tiadiazol pueden considerarse planos, y dichos planos de mínimos cuadrados forman entre sí ángulos diédricos próximos a 5° entre pirazina y tiosemicarbazona y entre tiosemicarbazona y tiadiazol, lo que confiere a la molécula de ligando una disposición prácticamente plana.

13.2.2.2. 2-pirazinacarboxamida azina (PzHPz)

Como se comentó anteriormente, el producto cristalino 2-pirazinacarboxamida azina (PzHPz) ha sido obtenido en este Trabajo como resultado de la recrystalización de distintos complejos de Ni, Zn, Cd y Hg(II) con tiosemicarbazonas disustituidas sobre N4, y también formando parte del complejo metálico $[\text{Ni}_2(\text{PzHPz})_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A continuación pasaremos a estudiar las estructuras cristalinas tanto del PzHPz libre como del complejo metálico de Ni(II) en el que tres moléculas de 2-pirazinacarboxamida azina actúan de puente entre dos centros metálicos.

La estructura cristalina de la 2-pirazinacarboxamida azina libre (PzHPz) se puede observar en la Fig. 13.10. Los valores de distancias y ángulos de enlace de la molécula (Tablas 13.13 y 13.14), que presenta un centro de inversión, se pueden comparar con los de su análogo con piridina como anillo heterocíclico en lugar de pirazina, la 2-picolinamida azina (pahap), que fue obtenida tanto por reacción de metil éster del ácido iminopicolínico con picolinamida hidrazona⁽³⁴⁾ como por reflujo de amidrazona del ácido picolínico, siendo en este último caso un producto secundario⁽³⁵⁾.

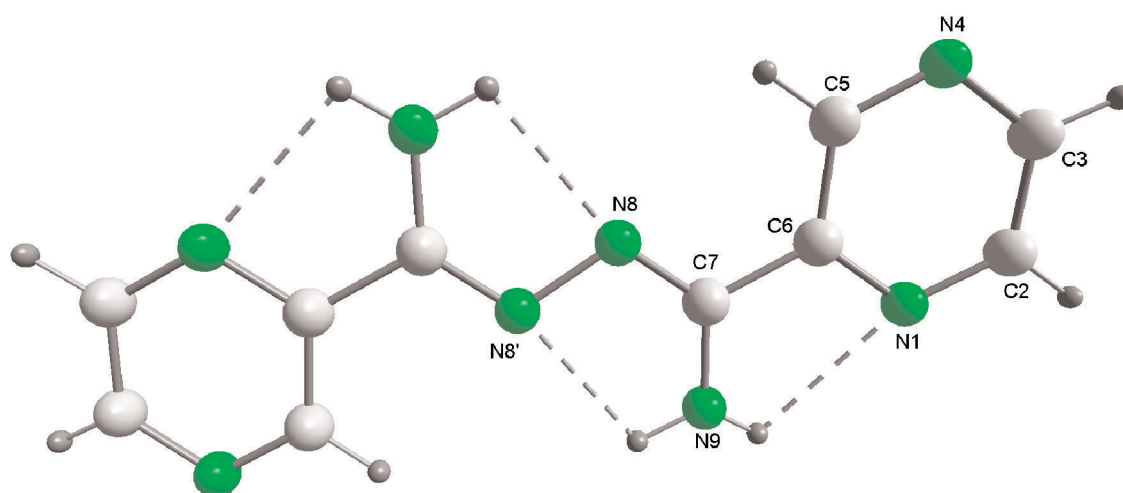


Fig. 13.10: Estructura de PzHPz

La primera distancia de enlace a considerar (Tabla 13.13) es la que une los átomos centrales de la 2-pirazinacarboxamida azina, N2-N2#1, con una separación interatómica

de 1.407(2) Å, similar a la encontrada en pahap^(34,35), lo que nos indica que se trata de un enlace sencillo, aún siendo claramente inferior a la distancia N-N en la hidracina (1.46 Å). El hecho de que el enlace N-N sea sencillo, da a la molécula una flexibilidad rotacional en torno a dicho enlace, lo que puede conducir a distintas posibilidades teóricas de coordinación, tanto mononucleares como dinucleares^(36,37). La distancia de enlace C6-N2 (1.300 Å) es prácticamente idéntica a la observada en las tiosemicarbazonas libres estudiadas, y también muy similar a la de pahap^(34,35), y se corresponde con la esperada para un doble enlace. Por lo que respecta a la distancia de enlace C6-N5 (1.342(2) Å), se aproxima a la de un enlace simple formalmente, pero tomando 1.47 Å como la distancia referencia para un enlace C-N simple y 1.27 Å para un enlace doble C=N, la distancia de enlace C6-N5 indica una cierta multiplicidad de enlace⁽³⁵⁾, y por eso dicha distancia es similar a la que se da entre los átomos N1-C1 y N1-C5 del anillo pirazínico, que tienen un orden de enlace formal de 1.5.

Por lo que respecta a los ángulos de enlace (Tabla 13.14), cabe destacar que los valores de los ángulos C5-C6-N5 (117.04(14)°), N2-C6-N5 (125.80(14)°), C5-C6-N2 (117.11(13)°) y C6-N2-N2 (111.35(15)°) son prácticamente idénticos a los encontrados en pahap⁽³⁴⁾, como es de esperar dada la analogía de ambas moléculas.

En el complejo cristalino [Ni₂(PzHPz)₃](SO₄)₂·6H₂O, donde los tres ligandos que rodean al átomo metálico son equivalentes por simetría, la distancia de enlace N2-N2 (Tabla 13.13) es de 1.408(3) Å, prácticamente idéntica a la encontrada en el PzHPz libre, aunque ligeramente menor a la encontrada en los complejos [Ni₂(pahap)₃][Ni(H₂O)₆](NO₃)₄·4.5H₂O⁽²⁸⁾ y [Ni₂(PzHPz)₃](ClO₄)₂·4H₂O⁽³⁶⁾, donde la coordinación del metal es idéntica a la del compuesto obtenido en esta Memoria. Por otra parte, los enlaces C6-N2 se debilitan ligeramente^(28,34) (1.306 Å de media frente a 1.300(2) Å en el ligando libre). Sin embargo, donde se nota más el efecto de la coordinación es en el enlace C6-N5, que se fortalece (1.326 Å de media) respecto al PzHPz libre (1.342(2) Å)^(28,34).

Por lo que se refiere a los ángulos de enlace del complejo (Tabla 13.14), se cierran ligeramente los ángulos N2-C6-N5, mientras que se produce una apertura considerable de los ángulos C6-N2-N2, y también una apertura significativa de los ángulos C5-C6-N5, de forma similar a lo que ocurre en el complejo [Cu₂(pahap)Cl₄]·H₂O⁽³⁴⁾.

Por lo que respecta a la coordinación de los átomos metálicos en el compuesto cristalino [Ni₂(PzHPz)₃](SO₄)₂·6H₂O (Fig. 13.11), cada átomo de níquel está hexacoordinado por los átomos dadores N1 pirazínico y N2 hidrazínico de tres ligandos PzHPz equivalentes por la operación de simetría C₃, aunque cada ligando PzHPz coordinado no presenta un centro de inversión, al contrario de lo que sucedía en el ligando libre. El PzHPz se comporta como ligando tetradentado, uniéndose a cada uno de los dos átomos de Ni(II) a través de N1 y N2, por lo que los átomos de níquel están puenteados por tres ligandos PzHPz, tal como sucede en diversos complejos análogos con PzHPz^(28,36,38) o pahap^(28,36).

TABLA 13.13: Distancias de enlace (Å) más significativas en PzHPz y [Ni₂(PzHPz)₃](SO₄)₂·6H₂O

COMPUESTO	N(1)-C(1)	N(1)-C(5)	C(4)-C(5)	C(5)-C(6)	C(6)-N(5)	C(6)-N(2)	N(2)-N(2)
PzHPz	1.332(2)	1.339(2)	1.392(2)	1.481(2)	1.342(2)	1.300(2)	1.407(2) ¹
[Ni ₂ (PzHPz) ₃](SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	1.330(5)	1.369(5)	1.372(6)	1.473(5)	1.315(6)	1.304(5)	1.408(3)
	1.328(5)	1.331(5)	1.388(6)	1.489(6)	1.337(6)	1.308(5)	

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

1: -x, -y+2, -z+1

TABLA 13.14: Ángulos de enlace (°) más significativos en PzHPz y [Ni₂(PzHPz)₃](SO₄)₂·6H₂O

	C(1)-N(1)-C(5)	N(1)-C(5)-C(4)	C(4)-C(5)-C(6)	N(1)-C(5)-C(6)	C(5)-C(6)-N(2)	N(2)-C(6)-C(5)	C(6)-N(2)-C(6)
PzHPz	116.67(14)	120.63(15)	122.36(14)	116.99(14)	117.04(14)	125.80(14)	117.11(13)
	118.0(4)	120.2(4)	125.1(4)	114.7(4)	121.4(4)	123.8(4)	114.7(4)
[Ni ₂ (PzHPz) ₃](SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	117.9(4)	120.5(4)	123.8(4)	115.7(4)	119.6(4)	127.0(4)	113.4(4)
							117.1(3)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

1: -x, -y+2, -z+1

Con respecto a la coordinación del metal, ambos átomos de níquel(II) están en un entorno octaédrico distorsionado, con ángulos *cis* que toman valores comprendidos entre 77 y 98° y ángulos *trans* entre 166 y 168°, muy similares a los de dímeros análogos^(28,36,38). Los ángulos *cis* más cerrados son los que involucran a los átomos N1 y N2 más próximos de cada molécula de PzHPz, que toman valores entre 77.18(13)° y 77.58(13)°, prácticamente coincidentes con los encontrados en $[\text{Ni}_2(\text{PzHPz})_3](\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁶⁾, donde el entorno de coordinación del metal es idéntico y sólo varía el contraion.

TABLA 13.16: Ángulos de enlace (°) más significativos correspondientes a la coordinación del metal en el complejo octaédrico $[\text{Ni}_2(\text{PzHPz})_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2]_3(\text{SO}_4)_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{EtOH}$			
N(12)-Ni(1)-N(12)#1	91.49(15)	N(21)#2-Ni(2)-N(21)#1 9	6.99(13)
N(12)-Ni(1)-N(12)#2	91.49(15)	N(21)#2-Ni(2)-N(21)	96.98(13)
N(12)#1-Ni(1)-N(12)#2	91.49(15)	N(21)#1-Ni(2)-N(21)	96.98(13)
N(12)-Ni(1)-N(11)	77.58(13)	N(21)#2-Ni(2)-N(22)#2	77.19(13)
N(12)#1-Ni(1)-N(11)	167.62(14)	N(21)#1-Ni(2)-N(22)#2	95.86(13)
N(12)#2-Ni(1)-N(11)	94.56(14)	N(21)-Ni(2)-N(22)#2	166.47(14)
N(12)-Ni(1)-N(11)#1	94.56(14)	N(21)#2-Ni(2)-N(22)#1	166.47(14)
N(12)#1-Ni(1)-N(11)#1	77.58(13)	N(21)#1-Ni(2)-N(22)#1	77.18(13)
N(12)#2-Ni(1)-N(11)#1	167.62(14)	N(21)-Ni(2)-N(22)#1	95.86(13)
N(11)-Ni(1)-N(11)#1	97.29(13)	N(22)#2-Ni(2)-N(22)#1	91.14(14)
N(12)-Ni(1)-N(11)#2	167.62(14)	N(21)#2-Ni(2)-N(22)	95.86(13)
N(12)#1-Ni(1)-N(11)#2	94.56(14)	N(21)#1-Ni(2)-N(22)	166.47(14)
N(12)#2-Ni(1)-N(11)#2	77.58(13)	N(21)-Ni(2)-N(22)	77.19(13)
N(11)-Ni(1)-N(11)#2	97.29(13)	N(22)#2-Ni(2)-N(22)	91.14(14)
N(11)#1-Ni(1)-N(11)#2	97.29(13)	N(22)#1-Ni(2)-N(22)	91.14(14)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

(a): #1: $-x+y, -x+1, z$; #2: $-y+1, x-y+1, z$

Finalmente, cabe destacar que el anillo pirazínico y el plano de mínimos cuadrados (C5-C6-N2-N5) forman entre sí ángulos diédricos entre 9 y 14°, lo que indica una cierta desviación de la planaridad de cada mitad de ligando. Por otra parte, los planos (C5-C6-N2-N5) de cada ligando forman entre sí ángulos diédricos de 83.27(0.20)°, lo que se acerca a la ortogonalidad.

Bibliografía

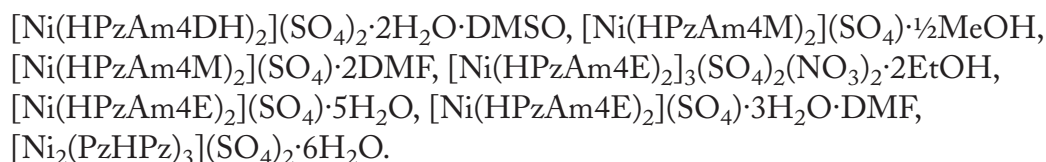
1. Lo Meo, P.; Gruttadauria, M.; Noto, R. *Arkivoc*, 114, 2005.
2. Noto, R.; Lo Meo, P.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.*, 36, 667, 1999.
3. Noto, R.; Lo Meo, P.; Gruttadauria, M.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.*, 33, 863, 1996.
4. Gruttaduria, M.; Bucheri, F.; Buscemi, S.; Cusmano, G.; Noto, R.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.*, 29, 233, 1992.
5. Noto, R.; Bucheri, F.; Cusmano, G.; Gruttadairia, F.; Werber, G. *J. Heterocyclic Chem.*, 28, 1421, 1991.
6. García Santos, M. I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
7. Bermejo, E.; Castiñeiras, A.; West, D. X., comunicación privada.
8. Wawrzycka-Gorczyca, I.; Siwek, A.; Dobosz, M. *Acta Crystallogr.*, E62, o128, 2006.
9. Dallavalle, F.; Gaccioli, F.; Franchi-Gazzola, R.; Lanfranchi, M.; Marchio, L.; Pellinghelli, M. A.; Tegoni, M. *J. Inorg. Biochem.*, 92, 95, 2002.
10. El Hajji, A.; El Ammari, L.; Mattern, G.; Benarafa, L.; Saidi Idrissi, M. *J. Chim. Phys.*, 95, 2102, 1998.
11. Weng, N. S. *Acta Crystallogr.*, C48, 2224, 1992.
12. Castiñeiras, A.; García-Santos, I.; Dehnen, S.; Sevillano, P. *Polyhedron*, 25, 3653, 2006.
13. Hakimi, M.; Yazdanbakhsh, M.; Heravi, M. M.; Ghassemzadeh, M.; Meumüller, B. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 628, 1899, 2002.
14. Biagini Cingi, M.; Bigoli, F.; Lanfranchi, M.; Leporati, E.; Pellinghelli, M. A.; Foglia, C. *Inorg. Chim. Acta*, 235, 37, 1995.
15. Shih, M. H.; Wu, C. L. *Tetrahedron*, 61, 10917, 2005.
16. Shaban, M. A. E.; Mostafa, M. A.; Nasr, A. *Z. Pharmazie*, 58, 367, 2003.
17. Alho, M. A. M.; Baggio, R.; Garland, M. T.; D'Accorso, N. B.; Varela, O. *Carbohydrate Research*, 337, 1397, 2002.
18. Alho, M. A. M.; D'Accorso, N. B. *Carbohydrate Research*, 328, 481, 2000.
19. Kubota, S.; Ueda, Y.; Fujikane, K.; Toyooka, K.; Shibuya, M. *J. Org. Chem.*, 45, 1473, 1980.
20. La Cour, T. *Acta Crystallogr.*, B30, 1642, 1974.
21. Downie, T. C.; Harrison, W.; Raper, E. S.; Hepworth, M. A. *Acta Crystallogr.*, B28, 1584, 1972.
22. Senda, H.; Mahura, J.; *Acta Crystallogr.*, C43, 347, 1987.
23. Bentiss, F.; Lagrenée, M.; Wignacourt, J. P.; Holt, E. M. *Polyhedron*, 21, 403, 2002.
24. Fabretti, A. C.; Malavasi, W.; Rossi, M. C. *J. Cryst. Spectrosc. Res.*, 23, 313, 1993.
25. Faggiani, R.; Kaminski, M.; Lock, C. J. L.; Warkentin, J. *Can. J. Chem.*, 65, 1154, 1987.
26. Scovill, J. P.; Klayman, D. L.; Flippen-Anderson, J. L.; Gilardi, R. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 63, 273, 1991.
27. Nassar, A. A.; Valdés-Martínez, J.; Hernández-Ortega, S.; West, D. X. *Acta Crystallogr.*, E58, o694, 2000.

28. Xu, Z.; Thompson, L. K.; Miller, D. O.; Chase, H. J.; Howard, J. A. K.; Goeta, A. E. *Inorg. Chem.*, 37, 3620, 1998.
29. Takusagawwa, F.; Jackman, D. E. *Acta Crystallogr.*, C44, 1418, 1988.
30. Benedetti, A.; Fabretti, A. C.; Malavasi, W. *J. Cryst. Spectrosc. Res.*, 22, 145, 1992.
31. Bermejo, E.; Carballo, R.; Castiñeiras, A.; Domínguez, R.; Maichle-Mösmer, C.; Strähle, J.; West, D. X. *Polyhedron*, 18, 3695, 1999.
32. Castiñeiras, A.; Arquero, A.; Masaguer, J. R.; Martínez-Carrera, S.; García-Blanco, S. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 539, 219, 1986.
33. Castiñeiras, A.; Carballo, R.; Pérez, T. *Polyhedron*, 20, 441, 2001.
34. Xu, L.; Thompson, L. K.; Miller, O. M. *Inorg. Chem.*, 36, 3985, 1997.
35. Armstrong, J. A.; Barnes, J. C.; Weakley, T. J. R. *Acta Crystallogr.*, C54, 1923, 1998.
36. Xu, Z.; Thompson, L. K.; Black, D. A.; Ralph, C.; Miller, D. O.; Leech, M. A.; Howard, J. A. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2042, 2001.
37. Xu, Z.; White, S.; Thompson, L. K.; Miller, D. O.; Ohba, M.; Okawa, H.; Wilson, C.; Howard, J. A. K.; Ohba, M.; Okawa, H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1751, 2000.
38. Kelly, T. L.; Milway, V. A.; Grove, H.; Niel, V.; Abedin, T. S. M.; Thompson, L. K.; Zhao, L.; Harvey, R. G.; Miller, D. O.; Leech, M.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K. *Polyhedron*, 24, 807, 2005.

14. Desulfuración de tiosemicarbazonas

Una reacción poco conocida aunque no inusual del grupo tiocarbonilo de las tiosemicarbazonas es su tendencia a oxidarse para dar azufre en estados de oxidación superiores, posiblemente en un proceso catalizado por iones metálicos.

Así, en estudios realizados en este Grupo de Investigación⁽¹⁾ con tiosemicarbazonas y sus complejos con metales del grupo 12 en estado de oxidación II se ha podido observar experimentalmente, mediante análisis estructural por difracción de rayos X, la descomposición y oxidación de diversas tiosemicarbazonas hasta ciclooctaazufre cristalizado (S_8) en presencia de cadmio(II) o mercurio(II). Este proceso se ha observado también en diversas ocasiones en la realización de esta Tesis Doctoral, obteniéndose cristales de S_8 como resultado de la recrystalización de distintos complejos de Cd(II) y Hg(II) en etanol y DMSO. Al mismo tiempo, se han obtenido numerosas estructuras cristalinas con grupos sulfato como contraion:



En todos estos complejos cristalinos los grupos sulfato actúan como contraiones, sin coordinarse al átomo metálico. De los compuestos $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$ (Fig. 14.1) y $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fig 14.2) se pudo registrar su espectro IR medio, apareciendo bandas en torno a 1120 y 620 cm^{-1} que nos confirman la presencia de dichos sulfatos.

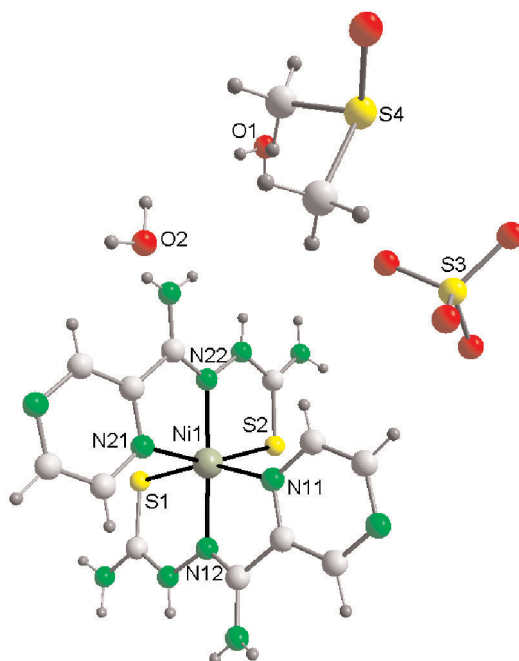


Fig. 14.1: Estructura de $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DH})_2](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMSO}$

De lo expuesto anteriormente podemos destacar que, cuando el ión metálico implicado en la reacción es Cd o Hg(II), cuando se produce la oxidación del azufre del grupo tiosemicarbazona, ésta conduce a la formación de azufre elemental (S_8), mientras que, en el caso de complejos de Ni(II), la oxidación ha dado lugar a la formación de sulfatos. Además, la desulfuración y oxidación a sulfato sólo se ha observado en complejos con tiosemicarbazonas no disustituidas sobre N4, por lo que es posible que los sustituyentes sobre el nitrógeno tioamida influyan sobre el mecanismo de oxidación.

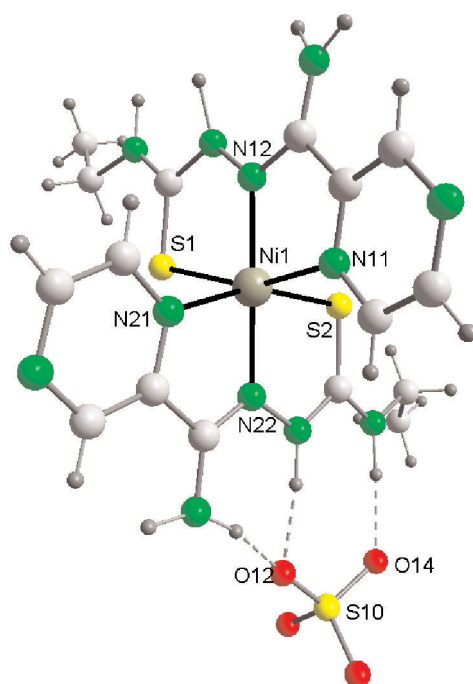


Fig. 14.2: Estructura de $[Ni(HPzAm4E)_2](SO_4) \cdot 5H_2O$, omitiendo las moléculas de agua

En algunos de los complejos cristalinos obtenidos, podría considerarse la posibilidad de que el sulfato se obtuviese mediante la oxidación del DMSO, ya que existen precedentes en la bibliografía consultada que estudian la oxidación de DMSO a dimetilsulfano $[(CH_3)_2SO_2]$ y también, en menos extensión, a ácido metilsulfónico $[(CH_3)SO_3H]$, pero estos procesos se producen por la acción de fuertes oxidantes⁽²⁻⁹⁾, que no están presentes en las condiciones de síntesis y recrystalización empleadas en esta Memoria. Además, en la mayoría de los compuestos cristalinos obtenidos no se utilizó DMSO para la recrystalización, lo que descarta que éste sea la fuente de azufre para la formación de sulfato.

Así pues, parece obvio que la presencia de sulfatos se debe a la desulfuración y oxidación del azufre tiocarbonilo de las tiosemicarbazonas. La oxidación de tioamidas y organotioles por iones metálicos es de interés tanto químico como bioquímico⁽¹⁰⁾, y en estas reacciones juegan un papel importante metales de transición que promueven la oxidación del azufre, de forma que la naturaleza de la oxidación depende del metal utilizado. Así, las sales de cobre(II) y de hierro(III) oxidan los tioles a sulfuros⁽¹¹⁾, y sales de

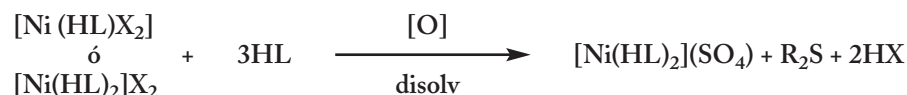
cobre(II) favorecen la ruptura oxidante de disulfuros (RSSR) para formar sulfinatos (RSO_2^-)⁽¹²⁾, mientras que el oro(III) reacciona con disulfuros para originar sulfonatos (RSO_3^-)⁽¹³⁾. Además, Ainscough y col.⁽¹⁴⁾ han estudiado la oxidación de tioamidas, tioles, sulfuro y azufre a sulfato, mediante sistemas cobre/piridina. En el caso de la oxidación de tioamidas y tioles, la oxidación implica la ruptura de un enlace C-S, tal como sucede en tioureas al ser oxidadas por el oxígeno para dar lugar a S_8 en presencia de Co(II) ⁽¹⁵⁾ y en ditiocarbamatos de Cd(II) para dar alquil isocianato y sulfuro de cadmio⁽¹⁶⁾.

Por lo que respecta a la desulfuración y oxidación del azufre de las tioemicarbazonas, también se conocen ejemplos en la bibliografía consultada. Así, en algunos casos esta desulfuración y oxidación del azufre tiocarbonilo es inducida mediante la utilización de oxidantes fuertes como KBrO_3 o KIO_3 , tanto en complejos de Cu(II) como en ligandos libres^(17,18), mientras que en otros casos la desulfuración y oxidación es espontánea, tal como sucede en los compuestos de esta Memoria.

Por ejemplo, el complejo $[\text{Cu(L)(NO}_3)]$, donde L es la 2-formilpiridina tiosemicarbazona desprotonada, se transforma en $[\text{Cu(L)(L}^{\text{CN}})]$, donde L^{CN} es el ligando anterior desulfurado, formándose un triple enlace entre C7 y N4. Esta reacción se produce cuando al complejo $[\text{Cu(L)(NO}_3)]$ se le añade hidróxido sódico para generar medio básico, con pH entre 9 y 11. Según el mecanismo que se propone para esta reacción, el hidróxido atacaría al carbono tiocarbonilo, y se formaría CuS como producto secundario⁽¹⁹⁾. Sin embargo, cuando el ligando de partida presente es 2-formilpiridina ^4N -metiltiosemicarbazona, en el complejo $[\text{Cu(L)(NO}_3)]_2$, se produce la oxidación a sulfato en medio acuoso básico, para dar lugar a $[\{\text{Cu(L)H}_2\text{O}\}\{\text{Cu(L)(SO}_4)\}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ⁽²⁰⁾, donde el sulfato está coordinado al Cu(II) .

Otro ejemplo de formación de sulfato a partir de tiosemicarbazona se da en el complejo de Co(III) de fórmula $[\text{Co(H}_2\text{ut)}_2]0.5\text{SO}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$, donde se produce la oxidación de 2-formiluracil tiosemicarbazona para dar lugar a sulfato, al mismo tiempo que se oxida el Co(II) presente en el reactivo de partida ($\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a Co(III) . Ambas oxidaciones, la de azufre tiocarbonilo a sulfato y la de Co(II) a Co(III) , pueden deberse a un contacto prolongado con la atmósfera⁽²¹⁾. Otro ejemplo donde se supone que la oxidación del azufre tiocarbonilo se produce por contacto prolongado con la atmósfera es la que se da en el complejo $[\text{Zn(H}_2\text{L)Br}_{0.49}(\text{OH})_{0.51}]_2\cdot (\text{HSO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, donde a partir de 2,6-diacetilbis-tiosemicarbazona y ZnBr_2 se forma el hidrógeno sulfato (HSO_4^-)⁽²²⁾.

En nuestro caso, al igual que se produce en los complejos $[\text{Ni(HAm4DH)}_2](\text{SO}_4)$ y $[\text{Ni(HAm4DH)}_2](\text{SO}_4)\cdot \text{DMSO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁾ derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazona, la oxidación sólo se da en complejos de Ni(II) , donde se propone que la desulfuración de la tiosemicarbazona y posterior oxidación de azufre tiocarbonilo a sulfato puede estar acompañada de la formación de disulfuro, según la reacción:



En este caso, R_2S sería la monotiabisemicarbazona (Fig. 14.3):

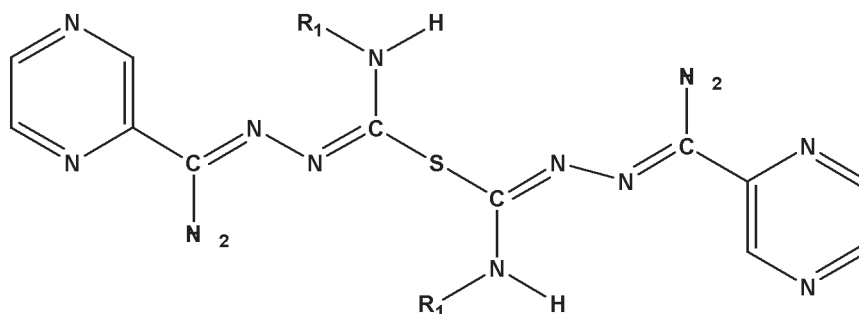


Fig. 14.3

Como fuentes de oxígeno para producir la oxidación se podrían considerar tanto aire como agua^(12,23), que están presentes en el proceso de cristalización, que se ha llevado a cabo en todos los casos por lenta evaporación del disolvente en contacto con el aire ambiental, aunque no se puede descartar la influencia de la radiación ultravioleta. El proceso propuesto anteriormente es meramente especulativo, debido a que no fue posible detectar la presencia del monosulfuro. Dicho mecanismo de reacción sería similar al que produce el sistema Cobre/piridina mencionado anteriormente, que era capaz de oxidar tioamidas o tioles para dar sulfatos y R_2S , y nos recordaría a los procesos que tienen lugar con las bacterias quimiolitofóbicas, como las del género *Thiobacillus*, que utilizan la oxidación del azufre, sulfuro de hidrógeno o tiosulfato a sulfato como una fuente de energía⁽¹⁴⁾.

Respecto a la estructura cristalina en sí de estos complejos con sulfatos, la coordinación al metal ya ha sido discutida en el apartado dedicado a la técnica de difracción de rayos X en esta Memoria, siendo todos ellos complejos donde el Ni(II) tiene una coordinación octaédrica, y las moléculas de sulfato actúan siempre como contraion, sin coordinarse al centro metálico, aunque participan en enlaces de hidrógeno que pueden estabilizar las moléculas de complejo, tal como se estudiará en el apartado dedicado a las interacciones supramoleculares.

Por otra parte, cabe destacar que, en el complejo $[Ni(PzAm4DH)(NCS)] \cdot EtOH$ (Fig 14.4), la desulfuración de la tiosemicarbazona no conduce a la formación de sulfato, sino que el azufre no cambia de estado de oxidación y da lugar a tiocianato, que se coordina al metal a través del átomo de nitrógeno. La formación del isotiocianato puede deberse a un mecanismo similar al propuesto por Chawla y col.⁽²⁴⁾ para la formación de $[Cu(2,2'-bpy)(NCS)_2]$ a partir de complejos de Cu(II) del tipo $[Cu(2,2'-bpy)X_2] \cdot nH_2O$, donde se produce la ruptura del enlace C7-N3 de la tiosemicarbazida promovida por la presencia del ion metálico de cobre(II), en una reacción catalizada por coligandos donadores π estéricamente impedidos. Sin embargo, esta reacción no se daba cuando las sales metálicas de partida eran de cobalto o níquel(II).

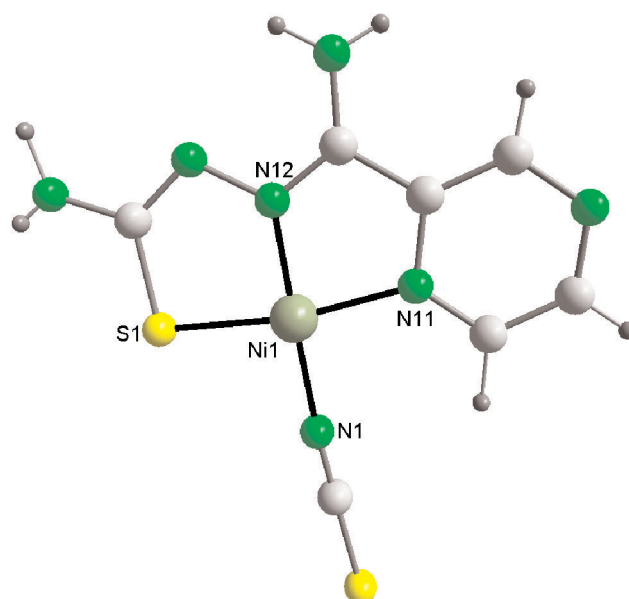


Fig. 14.4: Estructura de $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$, omitiendo la molécula de etanol

Así pues, el mecanismo sugerido (Fig. 14.5) para la formación de isotiocianato a partir de la tiosemicarbazona HPzAm4DH en el complejo cristalino $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$ sería similar al que Chawla y col.⁽²⁴⁾ proponen para la formación de isotiocianato a partir de tiosemicarbazida

En un primer momento, el Ni(II) estaría en una disposición planocuadrada, con una coordinación NNS por parte del ligando tiosemicarbazona desprotonado y estando la cuarta posición de coordinación ocupada por un oxígeno de acetato. A continuación, saldría fuera de la esfera de coordinación del metal la molécula de acetato y se produciría la coordinación de otra molécula de ligando tiosemicarbazona, que se uniría a través de N2 y N4. Esta coordinación de la segunda molécula de ligando a través de N4 favorecería un ataque nucleofílico de OH^- sobre el carbono tiocarbonilo, lo que finalmente conduciría a la formación del complejo $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]$, proponiéndose la formación de 2-pirazinamida hidrazona como producto secundario.

Este proceso para dar isotiocianato también se ha dado en nuestro Grupo de Investigación, en la síntesis del complejo cristalino $[\text{Mn}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2]$ a partir de una sal de Mn(II) con HAm4DH, y también se puede relacionar con la descomposición térmica de tiosemicarbazonas descrita por Twonmey⁽²⁵⁾ para dar HNCS. La reacción para dar lugar al isotiacianato también puede plantearse como la reacción inversa a la síntesis de tiosemicarbazonas a partir de hidrazidas y sales de tiocianato^(26,27).

Respecto a la estructura cristalina del complejo, ésta ya fue discutida en la parte cristalográfica de la Memoria. Así, el tiocianato coordina al Ni(II) a través del átomo de nitrógeno con una distancia Ni-N10 de 1.849(5) Å, similar a la encontrada en otros com-

plejos planocuadrados de Ni(II) análogos con tiosemicarbazonas^(28,29), con un ángulo N10-C10-S10 de 179.5(5)° prácticamente plano, y distancias N10-C10 y C10-S10 de 1.151(8) y 1.644(6) Å respectivamente, lo que resulta acorde con el intervalo esperado para enlaces dobles N=C y C=S, tal como cabe esperar en una coordinación del tiocianato a través del átomo de nitrógeno^(28,29).

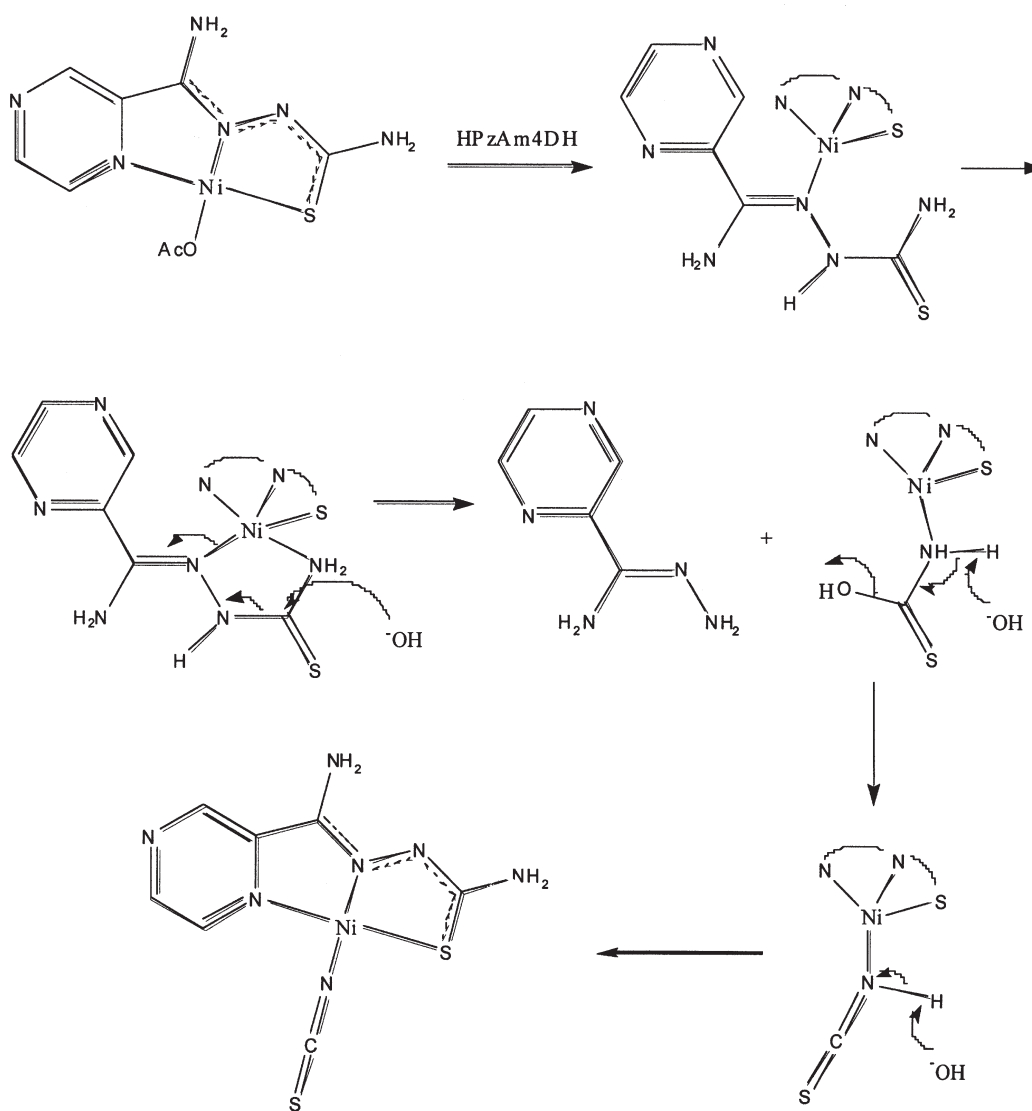


Fig.14.5: Mecanismo propuesto para la formación del complejo [Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH

Finalmente, cabe resaltar que el ángulo Ni-N10-C10 de 175.5(5)° nos indica una pequeña desviación de la linealidad de la molécula de tiocianato respecto al átomo metálico al que coordina.

Bibliografía

1. García Santos, M. I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
2. Agrawal, G. L.; Shrivastava, K. A., *Oxid. Commun.*, 14, 237; 1991.
3. Mohanty, R. K.; Das, M.; Das, A. K. *Transition Met. Chem.*, 22, 487, 1997.
4. Simandi, L. I.; Jaky, M.; Khenkin, A. M., *Inorg. Chim. Acta*, 134, 187, 1987.
5. Rao, K. K.; Komuraiah, A.; Kishan, B. H. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 54, 7, 1995.
6. Mali, S. L.; Vaidya, V.; Pitliya, R. L.; Vaidya, V. K.; Ameta, S. C. *Asian J. Chem.*, 6, 796, 1994.
7. Krtíl, P.; Kavan, L.; Hoskovicova, I.; Kratochvilova, K. *J. Appl. Electrochem.*, 26, 523, 1996.
8. Das, A. K.; Mondal, S. K.; Kar, D.; Das, M. *Int. J. Chem. Kinet.*, 33, 173, 2001.
9. Nandibewoor, S. T.; Hugar, G. H. *Pol. J. Chem.*, 71, 1572, 1997.
10. Raper, E. S. *Coord. Chem. Rev.*, 129, 91, 1994.
11. Wallace, T. J. *J. Org. Chem.*, 31(10), 3071, 1966.
12. Higashi, L. S.; Lundeen, M.; Hilti, E.; Seff, K. *Inorg. Chem.*, 16, 310, 1977.
13. Shaw, C. F. III; Cancro, M. P.; Witkiewicz, P. L.; Eldridge, J. E. *Inorg. Chem.*, 19, 3198, 1980.
14. Ainscough, E. W.; Bingham, A. G.; Brodie, A. M. *Inorg. Chim. Acta*, 96, L47, 1985.
15. Kudrik, E. V.; Theodoridis, A.; van Eldik, R.; Makarov, S. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1117, 2005.
16. Van Poppel, L. H.; Groy, T. L.; Caudle, M. T. *Inorg. Chem.*, 43, 3180, 2004.
17. Gómez-Sáiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Arnaiz, F. J.; Rojo, T. *Inorg. Chem.*, 41, 1345, 2002.
18. Gómez-Sáiz, P.; García-Tojal, J.; Maestro, M. A.; Mahía, J.; Arnaiz, F. J.; Lezama, L.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2639, 2003.
19. Gómez-Sáiz, P.; Gil-García, R.; Maestro, M. A.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Lezama, L.; Rojo, T.; García-Tojal, J. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3409, 2005.
20. Gómez-Saiz, P.; García-Tojal, J.; Díez-Gómez, V.; Gil-García, R.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem. Comm.*, 8, 259, 2005.
21. Ferrari, M. B.; Bisceglie, F.; Pelosi, G.; Tarasconi, P.; Albertini, R.; Bonati, A.; Lunghi, P.; Pinelli, S. *J. Inorg. Biochem.*, 83, 169, 2001.
22. Matesanz, A. I.; Cuadrado, I.; Pastor, C.; Souza, P. Z. *Anorg. Allg. Chem.*, 631, 780, 2005.
23. Odani, A.; Maruyama, T.; Yamauchi, O.; Fujiwara, T.; Tomita, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 646, 1982.
24. Chawla, S. K.; Arora, M.; Nättinen, K.; Rissanen, K. *Polyhedron*, 25, 627, 2006.
25. Twomey, D. *J. Org. Chem.*, 31, 2494, 1966.
26. Barton, D. B.; Lonsinger, J. J.; Chester, C. W. *Patent N° ZA 79-2210*, 1980.
27. Plumitallo, A.; Cardia, M. C.; Distinto, S.; DeLogu, A.; Maccioni, E. *Il Farmaco*, 59, 945, 2004.
28. Souza, P.; Navarro, P.; Matesanz, A. I.; Moreno, J. M. *J. Coord. Chem.*, 48, 79, 1999.
29. West, D. X.; Scovill, J. P.; Silverton, J. V.; Bavoso, A. *Transition Met. Chem.*, 11, 123, 1986.

15. Interacciones supramoleculares

La química supramolecular, que se puede definir en términos generales como la química de ensamblaje de multicomponentes supramoleculares en los que las unidades estructurales que lo componen se mantienen unidas por distintas interacciones débiles (no-covalentes), se ha desarrollado rápidamente en los últimos años. Con el desarrollo de la química supramolecular se ha producido un cambio en la forma de pensar de los químicos que trabajan en esta área, pasando de estar centrados en las moléculas aisladas, normalmente creadas paso a paso con formación de enlaces covalentes, a poner un mayor interés en las asociaciones supramoleculares. Así, Lehn describió la química supramolecular como “la química diseñada del enlace intermolecular”⁽¹⁾.

En este capítulo nos centraremos en dos tipos de interacciones supramoleculares débiles: el enlace de hidrógeno e interacciones π - π de apilamiento molecular (π - π stacking). A continuación pasamos a discutir ambas interacciones:

15.1. Enlace de hidrógeno

El enlace o puente de hidrógeno puede considerarse que representa un tipo de interacción electrostática, y puede describirse como una fuerza atractiva entre un donador y un aceptor de protones (D-H...A), donde D es el dador y A el aceptor, y son muy importantes en sistemas biológicos como proteínas o ácidos nucleicos^(1,2).

En 1960, Pimental y McClellan definieron de forma general el enlace de hidrógeno de la siguiente forma: Se puede considerar que existe enlace de hidrógeno entre un grupo funcional D-H y un átomo o grupo de átomos A de la misma molécula o de otra molécula distinta si^(1,2):

- a) Hay evidencia de la formación de enlace (asociación si es intramolecular o quelación si es intermolecular)⁽²⁾.
- a) Existe evidencia de que este nuevo enlace que une D-H y A involucra específicamente el átomo de hidrógeno unido directamente a D.

Tanto el donador (D) como el aceptor (A) tienen carácter electronegativo, con el protón implicado en el enlace de hidrógeno estando compartido entre los pares electrónicos de D y A⁽¹⁾.

Respecto a las características generales de los enlaces de hidrógeno, se ha podido comprobar que los sistemas que incorporan enlaces de hidrógeno débiles exhiben una gran tendencia a asociarse con ángulos de enlace que se desvían mucho de la linealidad. También hay una correlación entre las distancias D-H y H...A, resultando que cuanto más corta es la distancia D-H, más lejanos están H...A, y cuanto más larga es la distancia D-H, más próximos están H...A⁽¹⁾. Así, se pueden considerar también diversos tipos

de enlace de hidrógeno: fuertes, moderados y débiles. En los fuertes, las distancias D-H y H...B son similares, el ángulo A-H...B próximo a 180°, y se considera que el enlace de hidrógeno tiene un fuerte carácter covalente, mientras que en los débiles la distancia D-H es muy inferior a H...B, con ángulos de enlace entre 90-150°, siendo consideradas mayormente interacciones electrostáticas⁽²⁾. En el caso de los enlaces de hidrógeno presentes en los compuestos cristalinos obtenidos en esta Tesis Doctoral, puede considerarse que éstos están a medio camino entre enlaces de hidrógeno de fuerza moderada y débil, con distancias H...A entre 1.5 y 3.2 Å, D...A en el intervalo 2.5-4.0 Å, y ángulos D-H...A entre 90-180°.

En los complejos cristalinos de Ni, Pd, Zn, Cd y Hg(II) sintetizados en este Trabajo, se han observado numerosos enlaces de hidrógeno en los que están implicados protones situados sobre los heteroátomos de la molécula de tiosemicarbazona: N(3)-H, si la tiosemicarbazona actúa en su forma neutra, N(4)-H para tiosemicarbazonas no disustituídas sobre N4, y N(5)-H, presente en todos los complejos. Asimismo, también las propias moléculas de tiosemicarbazona poseen átomos aceptores capaces de formar enlaces de hidrógeno, tanto intramoleculares (en unos pocos casos) o intermoleculares (que son los enlaces más frecuentes), como el N6 pirazínico, el átomo de azufre o el N3, cuando la tiosemicarbazona actúa en forma aniónica, habiéndose encontrado también casos donde el N5 participa en enlaces de hidrógeno comportándose como aceptor. Así pues, tenemos enlaces de hidrógeno del tipo N-H...N y N-H...S entre átomos pertenecientes a las moléculas de ligando.

Aparte de estos enlaces de hidrógeno en los que participan exclusivamente los heteroátomos de la molécula de tiosemicarbazona, tenemos una gran cantidad de enlaces intermoleculares del tipo N-H...O entre los átomos de hidrógeno situados sobre N3, N4 o N5 y átomos de oxígeno de moléculas de agua o DMSO de cristalización, así como con otros átomos aceptores de oxígeno correspondientes a grupos perclorato, nitrato o sulfato. También son frecuentes enlaces del tipo N-H...X (donde X es un átomo de halógeno) entre protones de la molécula de tiosemicarbazona y átomos de halógeno que pueden coordinar a un centro metálico o actuar como contraiones. Otro grupo importante de interacciones de este tipo se da entre átomos de hidrógeno correspondientes a moléculas de agua y otros heteroátomos con carga negativa, como pueden ser otros átomos de oxígeno, halógeno o los átomos de nitrógeno de las moléculas de tiosemicarbazona.

A continuación pondremos unos cuantos ejemplos de enlaces de hidrógeno en diversos compuestos obtenidos en este Trabajo.

En el complejo $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$ se dan los enlaces de hidrógeno que se recogen en la Tabla 15.1, lo que nos conduce al empaquetamiento cristalino observado en la Fig. 15.1

TABLA 15.1: Enlaces de hidrógeno en [Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(14)-H(14B)...N(16)#1	0.68	2.37	3.033(7)	169.5
N(15)-H(15A)...S(10)#2	0.94	2.72	3.653(5)	176.9
N(15)-H(15B)...O(1)#3	0.83	2.13	2.876(7)	150.7

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $x, y, z+1$; #2: $x-1, y, z$; #3: $-x, y+1/2, -z+1/2$

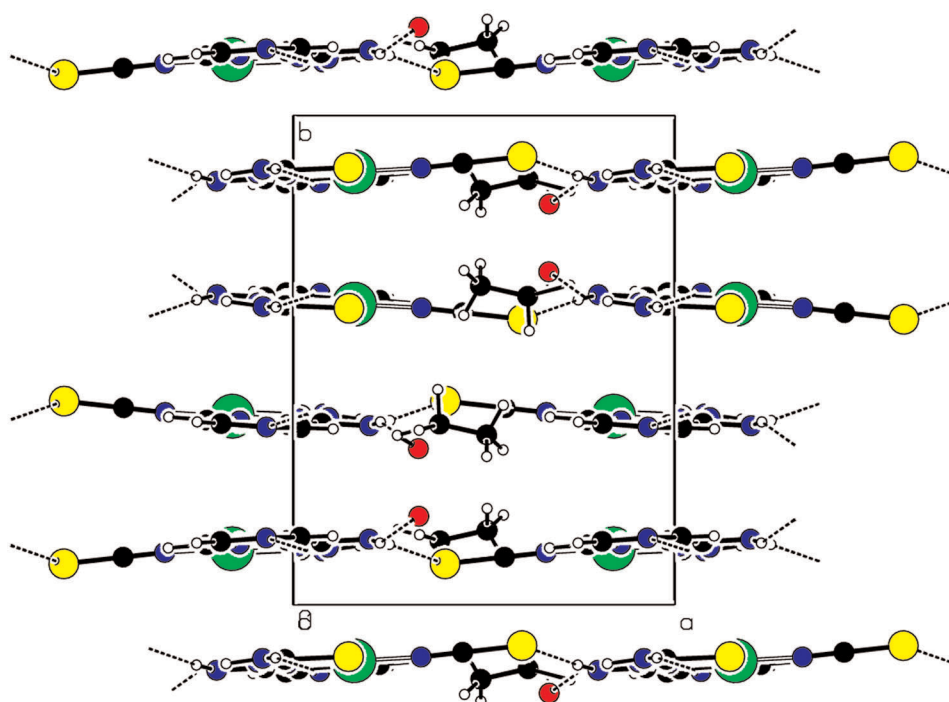


Fig 15.1: Detalle del empaquetamiento cristalino en [Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH

En este complejo cristalino, se observan interacciones intermoleculares entre uno de los átomos de hidrógeno situado sobre N4 y el nitrógeno pirazínico N6 de una tiosemicarbazona vecina, así como enlaces de hidrógeno entre los dos protones situados sobre N5 y un átomo de azufre del grupo isotiocianato y un átomo de oxígeno de una molécula de etanol de cristalización, respectivamente, lo que provoca la formación de cadenas de tiosemicarbazonas unidas por puentes de hidrógeno.

En la tabla 15.2 se recogen los parámetros de enlace de hidrógeno para el complejo octaédrico de Ni(II), [Ni(PzAm4DM)₂], cuyo empaquetamiento cristalino se observa en la figura 15.2.

TABLA 15.2: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$

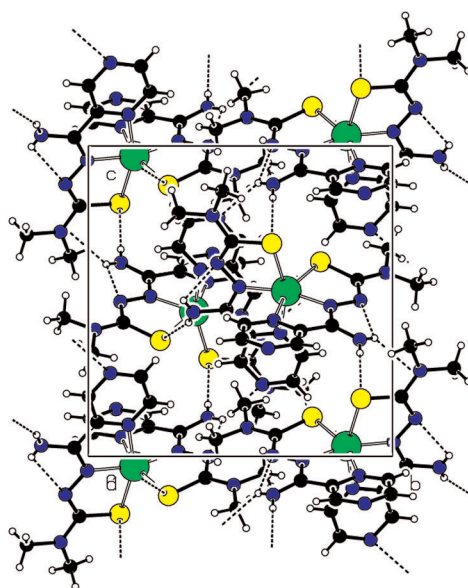
D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(15)-H(15A)...N(26)#1	0.77	2.53	3.167(6)	141.4
N(15)-H(15B)...S(2)#2	0.69	2.74	3.428(4)	170.9
N(25)-H(25A)...S(1)#3	0.90	2.47	3.331(4)	162.0
N(25)-H(25B)...N(23)	0.67	2.35	2.641(6)	108.1

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #2: $x, -y+1/2, z+1/2$; #3: $-x+1, -y+1, -z+1$

En este caso, los protones implicados en los enlaces de hidrógeno son los situados sobre los átomos de nitrógeno N5 de ambas tiosemicarbazonas. Uno de los protones situados sobre el N5 de cada tiosemicarbazona se une por puente de hidrógeno a un átomo de azufre de una tiosemicarbazona vecina. El otro protón sobre N5 de una de las moléculas de ligando forma un enlace de hidrógeno intermolecular con el N6 de la pirazina de una unidad de complejo vecina, mientras que el otro átomo de hidrógeno, N(25)-H(25B), forma un puente de hidrógeno intramolecular con el N(23) hidrazínico de la propia tiosemicarbazona, siendo el enlace con menor distancia H...A (2.35 Å) y con menor ángulo D-H...A (108.1°) de los presentes, debido a las limitaciones estructurales del ligando.

En los dos complejos estudiados hasta el momento se ha observado que el N6 pirazínico tiene tendencia a formar enlaces de hidrógeno intermoleculares con protones situados sobre N4 y N5 de tiosemicarbazonas vecinas. La presencia de este átomo de nitrógeno N6 y su participación en este tipo de enlaces hace que haya más posibilidades de formación de puentes de hidrógeno con átomos de tiosemicarbazona aceptores respecto a los complejos derivados de 2-piridininformamida tiosemicarbazona⁽³⁾.

Fig. 15.2: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Ni}(\text{PzAm4DM})_2]$

En los complejos mencionados anteriormente, la tiosemicarbazona se comportaba como ligando aniónico, por lo que no había posibilidades de interacción con ningún protón situado sobre N3. Sin embargo, en el complejo cristalino octaédrico $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$, sí hay enlaces de hidrógeno donde los protones N(3)-H de ambas tiosemicarbazonas con átomos de oxígeno de grupos sulfato. Al mismo tiempo, el átomo de oxígeno de sulfato que se une por puente de hidrógeno al N(3)-H, forma un enlace de este mismo tipo con otro N(5)-H, formándose así una especie de ciclos de 7 miembros como consecuencia de la formación de dos enlaces de hidrógeno con el O(14)#1 generado por la operación de simetría $x, y-1, z$. Al mismo tiempo, también se producen enlaces de hidrógeno entre los protones situados sobre N4 y N5 con otras moléculas de sulfato o de agua de cristalización, y también entre los protones de las moléculas de agua con átomos de oxígeno dadores presentes en la estructura, lo que nos conduce a una gran cantidad de enlaces de hidrógeno, que se recogen en la Tabla 15.3 y se observan en la Fig. 15.3.

TABLA 15.3: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13A)...O(14)#1	0.87	1.90	2.762(8)	169.1
N(14)-H(14A)...O(13)#1	1.11	1.74	2.839(9)	166.5
N(15)-H(15A)...O(1)#2	1.03	1.84	2.809(11)	155.3
N(15)-H(15B)...O(14)#1	0.94	1.89	2.789(8)	160.1
N(23)-H(23A)...O(12)#3	1.00	1.74	2.719(8)	166.3
N(24)-H(24A)...O(11)#3	1.20	1.68	2.818(8)	156.9
N(25)-H(25A)...O(12)#3	0.88	1.99	2.808(9)	153.6
N(25)-H(25B)...O(11)#2	0.88	2.07	2.931(8)	166.0
O(2)-H(20A)...O(3)	0.74	1.92	2.554(16)	142.7
O(2)-H(20B)...O(12)#4	0.97	2.00	2.941(13)	163.2
O(3)-H(30B)...O(13)#1	0.84	2.33	2.857(15)	121.0
O(4)-H(40A)...O(1)#5	0.81	2.24	3.04(3)	170.2

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $x, y-1, z$; #2: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; #3: $x+1, y-1, z$;
#4: $-x, y-1/2, -z+1/2$; #5: $-x+1, -y+1, -z$

En el complejo cristalino $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$, se dan nuevamente enlaces de hidrógeno entre protones situados sobre N3, N4 y N5 con contraiones (en este caso, con átomos de oxígeno de grupos nitrato) y con moléculas de agua de cristalización, aunque también tenemos un puente de hidrógeno entre un protón N(5)-H y un átomo de azufre de una molécula vecina. Además, cabe destacar que, en este caso, el N5 también actúa como aceptor, interaccionando con un átomo de hidrógeno de

una molécula de agua de cristalización. Los datos de los parámetros de enlace de hidrógeno se recogen en la Tabla 15.4 y la representación de estos enlaces en la Fig. 15.4.

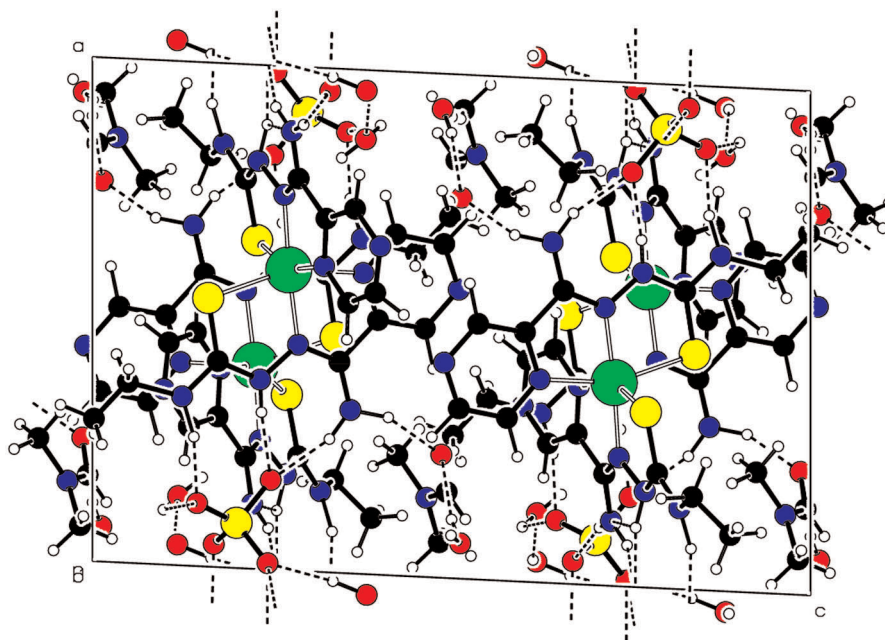


Fig. 15.3: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Ni}(\text{HPzAm4E})_2](\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{DMF}$

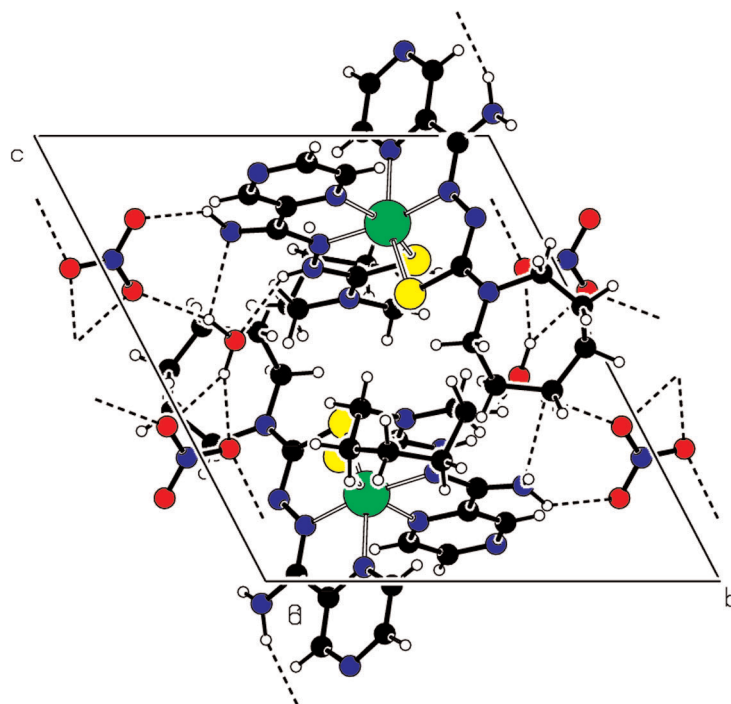


Fig 15.4: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})(\text{HPzAm4Hexim})](\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$

TABLA 15.4: Enlaces de hidrógeno en [Ni(PzAm4Hexim)(HPzAm4Hexim)](NO₃)·H₂O

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(15)-H(15A)...O(13)#1	0.96	2.20	3.126(9)	161.5
N(15)-H(15A)...S(2)#2	0.96	3.02	3.509(6)	112.9
N(23)-H(23)...O(1)#3	0.86	2.22	2.814(7)	126.5
N(25)-H(25B)...O(11)	0.94	2.11	2.893(7)	139.7
O(1)-H(1A)...O(13)#4	1.00	2.07	3.022(8)	158.7
O(1)-H(1A)...O(12)#4	1.00	2.10	2.862(8)	131.4
O(1)-H(1B)...O(12)#3	1.04	2.22	3.204(9)	157.4
O(1)-H(1B)...N(25)#3	1.04	2.38	2.964(8)	114.1

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: -x, -y+1, -z; #2: -x, -y, -z; #3: -x+1, -y+1, -z+1; #4: x, y-1, z

En los complejos de Ni(II) estudiados se ha observado una gran cantidad de enlaces de hidrógeno, lo que se debe, entre otras cosas, a la gran cantidad de átomos de oxígeno que pueden actuar tanto de dadores como de aceptores presentes en las estructuras, ya que el oxígeno es el heteroátomo que tiene una mayor tendencia a dar este tipo de enlaces^(1,2). Al mismo tiempo, la presencia de dos moléculas de tiosemicarbazona en los compuestos octaédricos de Ni(II) hace que haya más protones que potencialmente puedan formar este tipo de enlaces.

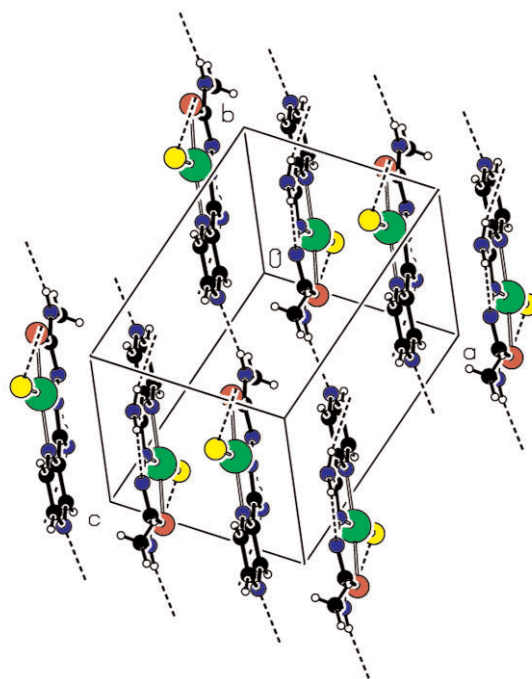
En el complejo [Pd(PzAm4M)Cl], se da una menor cantidad de enlaces de hidrógeno (Tabla 15.5) respecto a los complejos de Ni(II) vistos hasta el momento. Así, existe un enlace de hidrógeno intramolecular entre N(15)-H(15B)...N(13). Cabe destacar que el N3 hidrazínico sólo participa en enlaces de hidrógeno cuando está desprotonado, por lo visto en todos los complejos estudiados. Por otra parte, el otro protón situado sobre N5, el H15A, forma un enlace de hidrógeno con un átomo de cloro de una molécula vecina, y existe otro puente de hidrógeno intermolecular N(14)-H(14A)...N(16)#1 que hace que las moléculas de complejo se distribuyan en cadenas, tal como se aprecia en la Fig. 15.5.

TABLA 15.5: Enlaces de hidrógeno en [Pd(PzAm4M)Cl]

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(14)-H(14A)...N(16)#1	0.87	2.20	2.993(3)	152.4
N(15)-H(15A)...Cl(1)#2	0.84	2.56	3.395(3)	170.3
N(15)-H(15B)...N(13)	0.90	2.33	2.682(3)	102.8

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: x+1, y, z+1; #2: x, y+1, z

Fig. 15.5: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Pd}(\text{PzAm4M})\text{Cl}]$

En el complejo octaédrico $[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{HPzAm4DM})]\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se producen enlaces de hidrógeno entre el protón N(3)-H de la tiosemicarbazona que actúa en forma neutra y un átomo de oxígeno de una molécula de agua, siendo el enlace de hidrógeno más fuerte presente en esta estructura (Tabla 15.6), lo que podría deberse a la mayor acidez de dicho protón. Por otra parte, los protones N(5)-H de ambas tiosemicarbazonas también dan lugar a puentes de hidrógeno intermoleculares con moléculas de agua, con el átomo de yodo que actúa como contraion y con un átomo de nitrógeno pirazínico (N6) de una tiosemicarbazona vecina. En este complejo cristalino la presencia de la molécula de agua de cristalización y del átomo de yodo como contraion provocan la aparición de un gran número de enlaces de hidrógeno en la red cristalina, tal como se aprecia en la Fig. 15.6.

TABLA 15.6: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{HPzAm4DM})]\text{I} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13A)...O(2)#1	0.92	1.93	2.782(4)	152.1
N(15)-H(15A)...I(1)#2	0.78	2.88	3.639(3)	163.9
N(15)-H(15B)...O(2)#1	0.76	2.83	3.176(4)	110.0
N(25)-H(25A)...N(16)#3	0.97	2.55	3.401(4)	146.5
N(25)-H(25B)...O(1)	1.05	2.17	3.176(4)	159.7
O(1)-H(1A)...I(1)	0.87	2.70	3.516(2)	155.8
O(2)-H(2A)...N(23)	0.98	2.05	2.955(4)	153.8
O(2)-H(2B)...I(1)	0.99	2.68	3.570(3)	149.9

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $-x+1/2, -y-1/2, -z+1/2$; #2: $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; #3: $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$

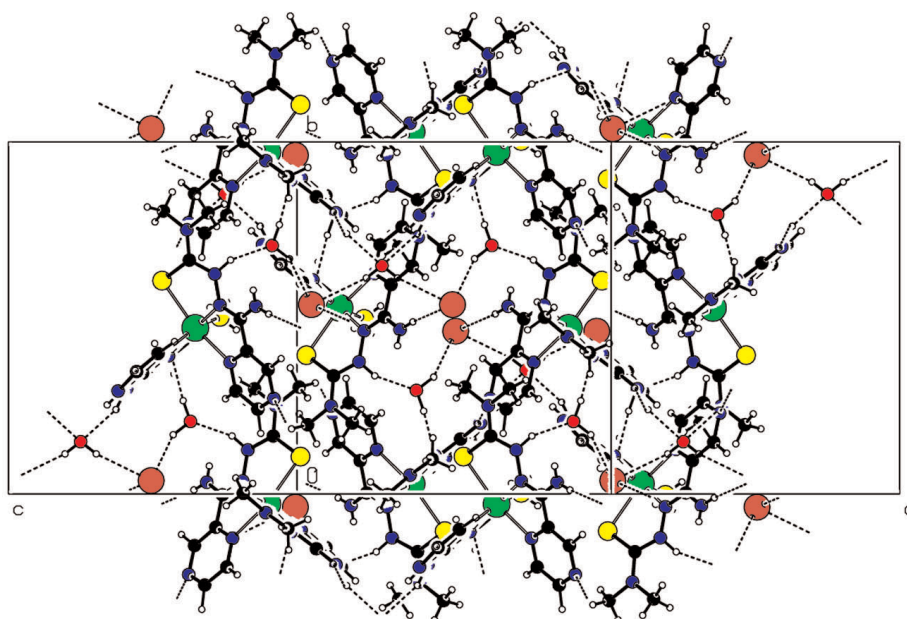


Fig. 15.6: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Zn}(\text{PzAm4DM})(\text{HPzAm4DM})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

En otro complejo octaédrico de $\text{Zn}(\text{II})$, $[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})_2]$, se producen enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los $\text{N}(5)\text{-H}$ de ambas moléculas de tiosemicarbazona con heteroátomos de otras moléculas de ligando de complejos vecinos (azufre y $\text{N}6$ pirazínico). También se forma un enlace de hidrógeno intramolecular $\text{N}(25)\text{-H}(25\text{B})\dots\text{N}(23)$, donde, nuevamente, el $\text{N}3$ desprotonado vuelve a actuar como aceptor, siendo el enlace con menor distancia $\text{H}\dots\text{A}$ (2.17 \AA), y también con menor ángulo $\text{D-H}\dots\text{A}$, de 109.8° (Tabla XV.7) debido a las limitaciones estructurales de la tiosemicarbazona. El detalle del empaquetamiento cristalino de este complejo se aprecia en la Fig. 15.7.

TABLA 15.7: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})_2]$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	\angle (DHA)
N(15)-H(15A)...N(26)#1	0.94	2.48	3.241(5)	138.8
N(15)-H(15B)...S(2)#2	0.92	2.66	3.548(3)	163.4
N(25)-H(25A)...S(1)#3	0.91	2.60	3.490(4)	167.9
N(25)-H(25B)...N(23)	0.89	2.17	2.606(5)	109.8

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $-x, y-1/2, -z-1/2$; #2: $x, -y+1/2, z-1/2$; #3: $-x, -y+1, -z$

Como ejemplos de interacciones de enlace de hidrógeno en complejos pentacoordinados de $\text{Cd}(\text{II})$ del tipo $[\text{Cd}(\text{HL})\text{X}_2]$ podemos mostrar lo que sucede en los compuestos cristalinos $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$ y $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hex})\text{I}_2]\cdot\text{PzHexim134tdaz}\cdot\text{DMSO}$

(Tablas 15.8 y 15.9, Fig. 15.8 y 15.9), donde se aprecian puentes de hidrógeno entre protones situados sobre N3 y N5 con el átomo de oxígeno de una molécula de DMSO de cristalización, lo que hace que se formen nuevamente una especie de anillos de 7 miembros. Además, también interacciona el otro protón N(5)-H con un átomo de halógeno de un complejo vecino, lo que hace que se originen interacciones entre distintas unidades de complejo. Además, en el caso del compuesto $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hex})\text{I}_2] \cdot \text{PzHexim134tdaz} \cdot \text{DMSO}$, hay también una interacción entre el N(5)-H que interacciona con el átomo de oxígeno del DMSO con el azufre *tiona* de otra unidad de complejo.

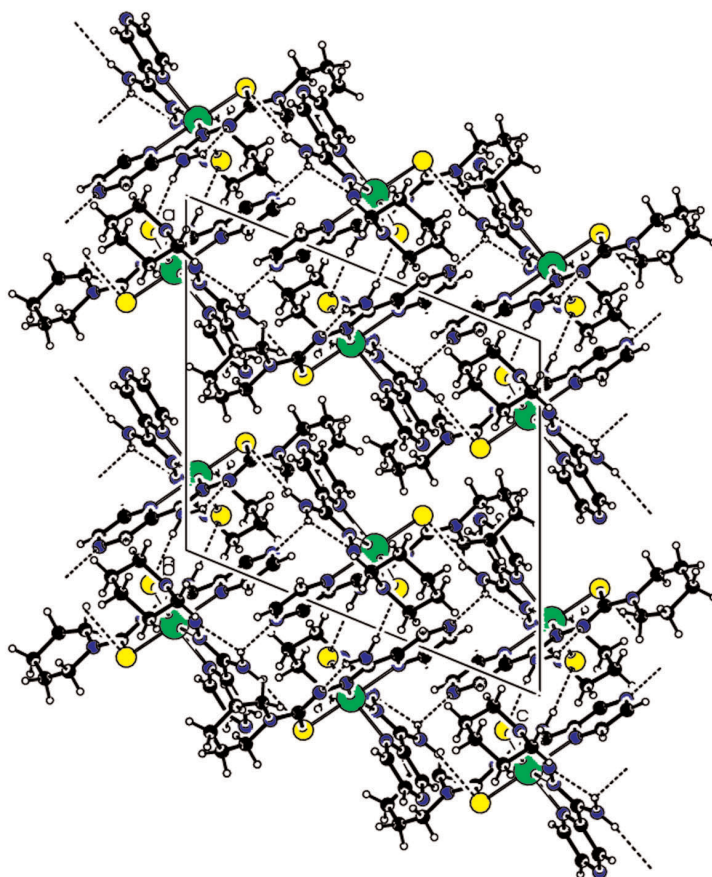


Fig. 15.7: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Zn}(\text{PzAm4Pip})_2]$

TABLA 15.8: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}_2] \cdot \text{DMSO}$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13)...O(1)#1	0.86	2.33	3.165(4)	164.5
N(15)-H(15A)...O(1)#1	0.86	1.95	2.778(5)	160.3
N(15)-H(15B)...Br(2)#2	0.86	2.69	3.520(4)	162.8

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $-x+1, y-1/2, -z+1/2$; #2: $-x, -y, -z+1$

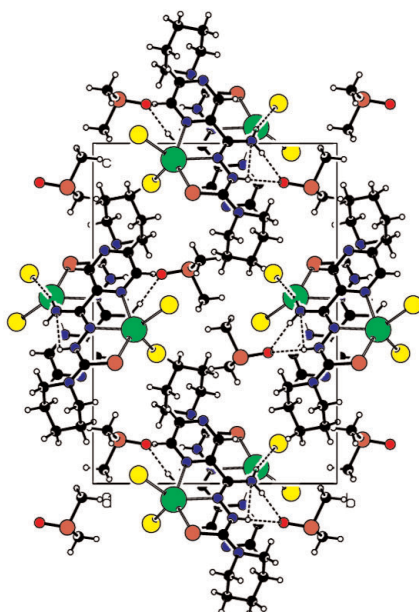


Fig. 15.8: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}_2]\cdot\text{DMSO}$

TABLA 15.9: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hex})\text{I}_2]\cdot\text{PzHexim134tdaz}\cdot\text{DMSO}$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13)...O(1)#1	0.86	2.34	3.180(5)	167.1
N(15)-H(15A)...O(1)#1	0.86	1.92	2.769(5)	169.3
N(15)-H(15A)...S(3)#1	0.86	3.03	3.793(4)	149.1
N(15)-H(15B)...I(1)#2	0.86	2.95	3.742(4)	153.6

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $-x, y+1/2, -z+1/2$; #2: $-x, -y+2, -z$

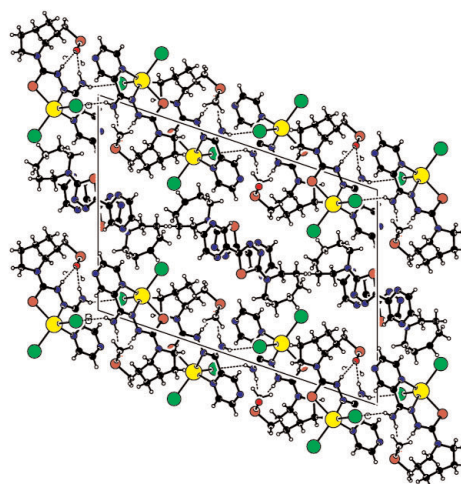


Fig. 15.9: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hex})\text{I}_2]\cdot\text{PzHexim134tdaz}\cdot\text{DMSO}$

En la tabla de enlaces de hidrógeno correspondiente al complejo dímero $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$ (Tabla 15.10) se aprecia la existencia de tres enlaces de hidrógeno intermoleculares, en los cuales intervienen los protones N(4)-H y N(5)-H. Así, el N(4)-H forma un enlace de hidrógeno intermolecular con un nitrógeno pirazínico N6 de un dímero vecino, lo que hace que se formen cadenas de dímero, tal como se observa en la Fig. 15.10. Por otra parte, los dos protones N(5)-H forman puentes de hidrógeno con un átomo de bromo y con el átomo de oxígeno de una molécula de DMSO próxima.

TABLA 15.10: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(14)-H(14A)...N(16)#2	0.89	2.21	3.094(4)	170.3
N(15)-H(15A)...Br(1)#3	0.90	2.93	3.683(3)	142.2
N(15)-H(15B)...O(20)#4	0.88	2.11	2.955(4)	160.9

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $-x+2, -y+1, -z$; #2: $-x+2, -y+2, -z$; #3: $-x+1, -y+1, -z$; #4: $-x, -y+1, -z$

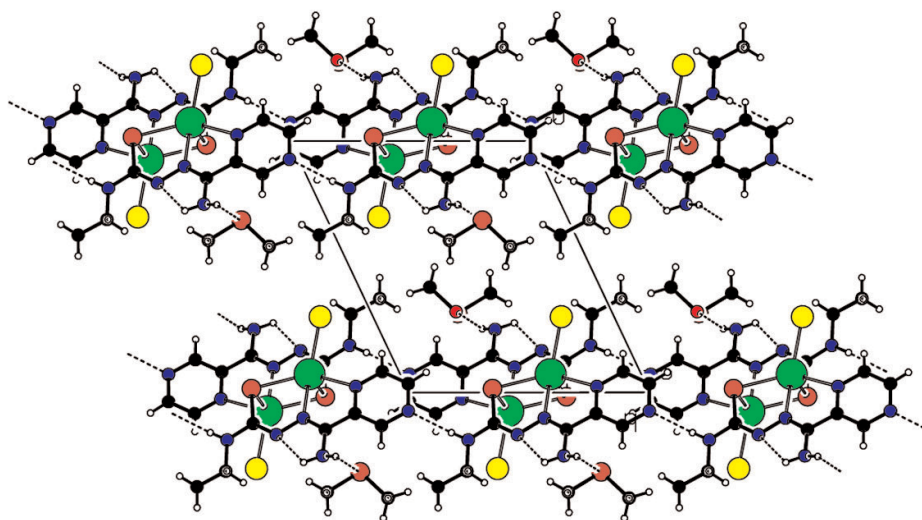


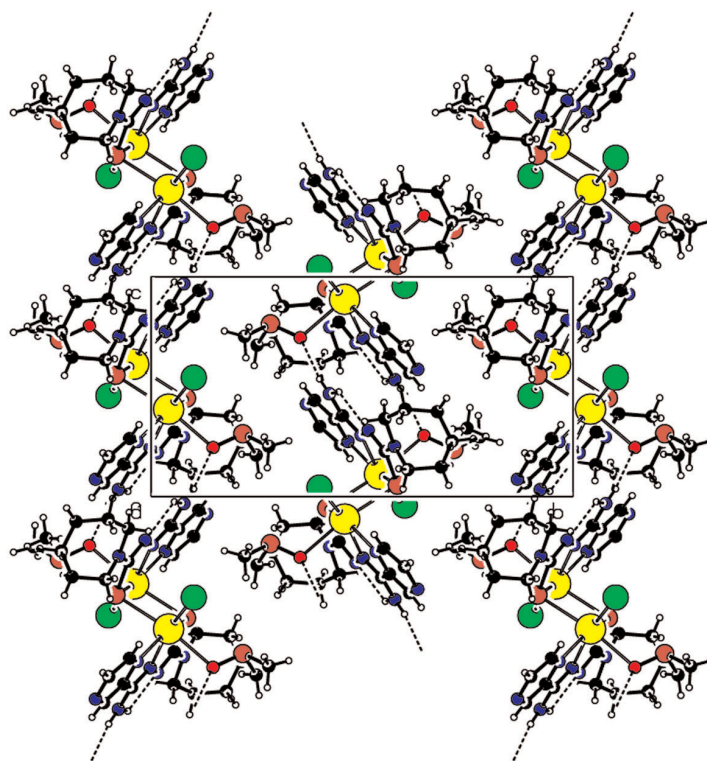
Fig. 15.10: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Cd}(\text{PzAm4E})\text{Br}]_2 \cdot 2\text{DMSO}$

En el complejo octaédrico dímero $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{DMSO})\text{I}]_2$ se observan dos tipos de interacciones por enlace de hidrógeno (Tabla 15.11): una de ellas, N(15)-H(15B)...N(13) es de tipo intramolecular, y sucede nuevamente entre uno de los protones situados sobre N5 y el N3 hidrazínico desprotonado. La otra interacción, de tipo intermolecular, tiene lugar entre el otro protón situado sobre N5, H(15B), y un átomo de azufre de DMSO coordinante de una molécula de complejo vecina, lo que provoca que cada complejo dímero se una a la siguiente unidad en la red cristalina a través de dos enlaces N(15)-H(15A)...O(20)#2, formándose cadenas, tal como se aprecia en la Fig. 15.11.

TABLA 15.11: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{DMSO})\text{I}]_2$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(15)-H(15A)...O(20)#2	0.87	2.22	3.084(4)	172.4
N(15)-H(15B)...N(13)	0.89	2.18	2.616(4)	109.9

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:
 #1: $-x+1, -y, -z+1$; #2: $-x+1, -y, -z$

Fig. 15.11: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Cd}(\text{PzAm4Hexim})(\text{DMSO})\text{I}]_2$

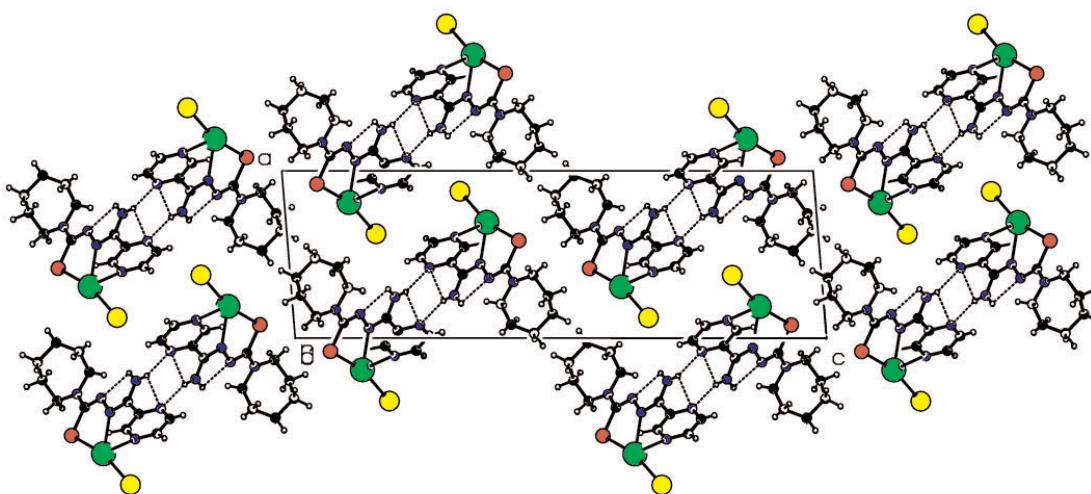
En el complejo cristalino $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$, el hecho de que no se produzca coordinación al metal a través del N1 pirazínico, a diferencia de lo que sucede en todos los complejos estudiados anteriormente, hace que se pueda formar un enlace de hidrógeno entre este átomo N1 y dos protones situados sobre N5 (H15B), uno de su propia unidad de tiosemicarbazona y otra de una molécula de tiosemicarbazona vecina del polímero (Tabla 15.12), un tipo de enlace de hidrógeno que se conoce como *bifurcado*⁽¹⁾ y que, en este caso, origina la formación de un ciclo de 4 miembros con interacciones de hidrógeno, N_2H_2 , donde están implicados dos nitrógenos pirazínicos y dos protones situados sobre N5 (Fig. 15.12). La otra interacción por puente de hidrógeno presente en la molécula es de tipo intramolecular, y se produce entre el otro protón situado sobre N5 (N15B) y el nitrógeno hidrazínico (N3).

TABLA 15.12: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(15)-H(15A)...O(20)#2	0.87	2.22	3.084(4)	172.4
N(15)-H(15B)...N(13)	0.89	2.18	2.616(4)	109.9

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $x, y+1, z$; #2: $x, y-1, z$; #3: $-x+1/2, y-1, -z+1/2$

Fig. 15.12: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Hg}(\text{PzAm4Hexim})\text{I}]_n$

También existen interacciones de enlace de hidrógeno en alguno de los derivados de tiosemicarbazona que han sufrido reacciones de ciclación, tanto si están como moléculas aisladas como formando parte de complejos.

Así, en la red cristalina de la 4-metil-4H-5(pirazina-2'-il)-1,2,4-triazol-3-tiona (HPzM124tazt) se aprecia la formación de enlaces de hidrógeno del tipo *dímero cíclico*⁽¹⁾ por interacción entre los protones situados sobre el N(3)-H de cada molécula de HPzM124tazt con el átomo de azufre de una molécula de 1,2,4-triazol-3-tiona vecina (Tabla 15.13), formándose así una especie de dímeros de HPzM124tazt, tal como se observa en la Fig. 15.13.

TABLA 15.13: Enlaces de hidrógeno en HPzM124tazt

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13A)...S(1)#1	0.84	2.46	3.2942(17)	173.7

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $-x+3, -y+1, -z$

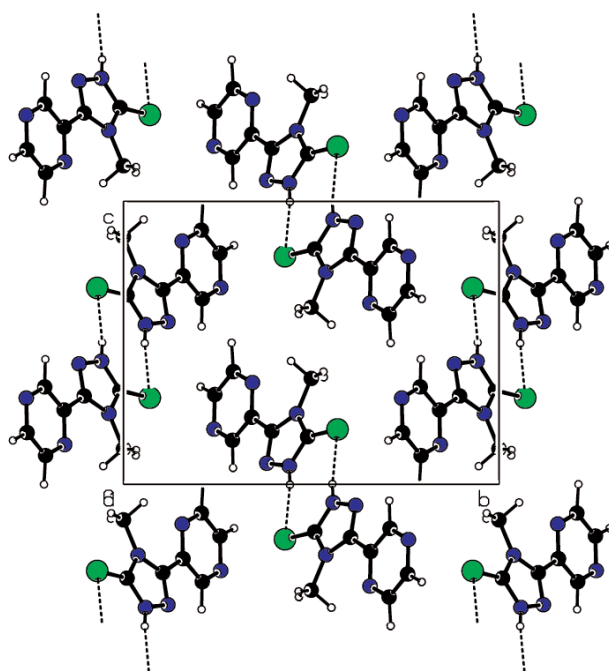


Fig. 15.13: Detalle del empaquetamiento cristalino en HPzM124tazt

En la estructura cristalina reticular de la 2-pirazinacarboxamida azina (PzHPz) (Tabla 15.14 y Fig. 15.14) se aprecian una serie de enlaces de hidrógeno tanto intra como intermoleculares. Entre los intramoleculares tenemos el N(9)-H(9A)...N(1) entre uno de los protones del grupo NH_2 de la molécula y un nitrógeno pirazínico, y también N(9)-H(9B)...N(8)#1, entre el otro protón formamida y uno de los átomos de nitrógeno del grupo hidrazínico. Ambos enlaces de hidrógeno intramolecular tienen ángulos próximos a 100° , lo que se debe a las limitaciones conformacionales de la molécula. Los enlaces de hidrógeno intermoleculares se producen entre N(9)-H(9A)...N(8)#2 de otra molécula de PzHPz, y entre N(9)-H(9B)...N(1)#3. La participación de los protones H(9A) y H(9B) en enlaces de hidrógeno *bifurcados*⁽¹⁾ hace que se formen anillos cíclicos de 4 miembros implicando dichos puentes de hidrógeno, ligando a las moléculas de PzHPz en el retículo cristalino, tal como se aprecia en la Fig. 15.14.

TABLA 15.14: Enlaces de hidrógeno en PzHPz

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	\angle (DHA)
N(9)-H(9A)...N(1)	0.87	2.38	2.699(2)	102.0
N(9)-H(9B)...N(8)#1	0.92	2.26	2.607(2)	101.8
N(9)-H(9A)...N(8)#2	0.87	2.38	3.150(2)	147.9
N(9)-H(9B)...N(1)#3	0.92	2.27	3.051(2)	141.5

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

#1: $-x, -y+2, -z+1$; #2: $x, -y+3/2, z-1/2$; #3: $-x, y+1/2, -z+1/2$;

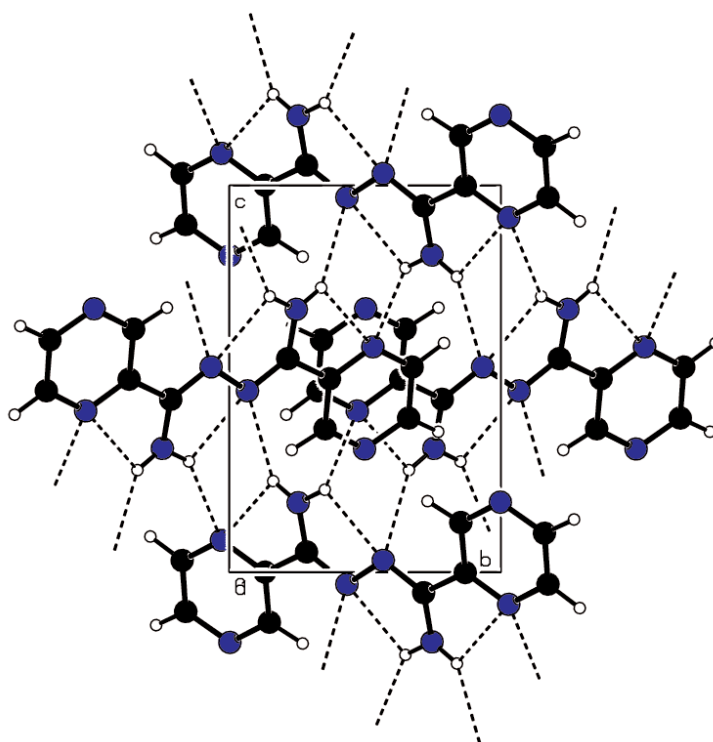


Fig. 15.14: Detalle del empaquetamiento cristalino en PzHPz

También hay interacciones por puente de hidrógeno en complejos con 1,3,4-tiadiazoles. Así, en $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$ se producen varias interacciones intermoleculares donde siempre están implicados los dos átomos de bromo de cada molécula de complejo como aceptores, siendo los enlaces más fuertes (por la menor distancia de enlace $\text{H}\dots\text{Br}$, en torno a 2.5 Å) los que tienen lugar con los protones situados sobre N3, aunque también se dan interacciones de los átomos de bromo con los protones de los grupos NH_2 . Los valores de los parámetros de enlace de hidrógeno se recogen en la Tabla 15.15 y el detalle del empaquetamiento cristalino se aprecia en la Fig. 15.15.

TABLA 15.15: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13A)...Br(21)#1	0.86	2.45	3.243(8)	152.8
N(17)-H(17A)...Br(22)#1	0.86	3.05	3.495(8)	114.8
N(17)-H(17B)...Br(12)#2	0.86	2.66	3.480(8)	159.1
N(23)-H(23A)...Br(11)#3	0.86	2.52	3.295(8)	149.8
N(27)-H(27A)...Br(12)#3	0.86	2.95	3.408(8)	115.0
N(27)-H(27B)...Br(22)#4	0.86	2.79	3.612(8)	159.9

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:
 #1: $x-1, -y+1/2, z-1/2$; #2: $x, -y+1/2, z+1/2$; #3: $-x+1, -y, -z+1$; #4: $-x+2, -y, -z+2$

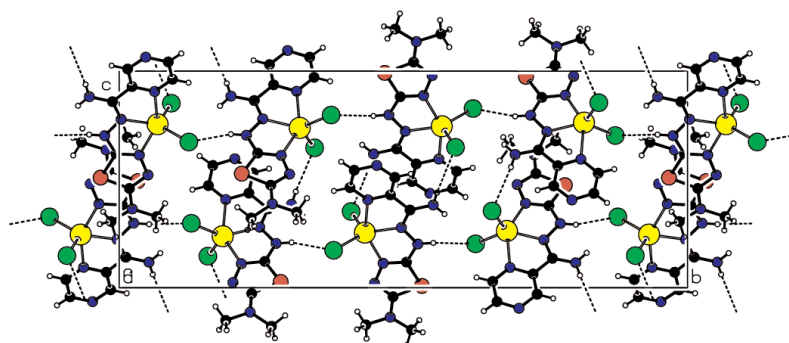


Fig. 15.15: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Zn}(\text{HPzDMS134tdaz})\text{Br}_2]$

En el caso del complejo polimérico $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})]_n$, sin embargo, las interacciones de enlace de hidrógeno no se producen con átomos de halógeno, sino con otros átomos de 1,3,4-tiadiazol (Tabla 15.16). Así, el H(17A) está unido los dos átomos de nitrógeno del ciclo tiadiazol de una molécula de complejo vecino, y el N(16)#3 interacciona con dos protones, H(13A) y H(17A), de una molécula de complejo vecina, formándose así 6 puentes de hidrógeno intermoleculares entre un par de moléculas de complejo (Fig. 15.16), que se asocian formando una especie de dímeros.

TABLA 15.16: Enlaces de hidrógeno en $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})]_n$

D-H...A	d (D-H)	d (H...A)	d (D...A)	< (DHA)
N(13)-H(13A)...N(16)#3	0.86	2.01	2.857(12)	168.5
N(17)-H(17A)...N(15)#3	0.86	2.31	3.120(12)	156.7
N(17)-H(17A)...N(16)#3	0.86	2.37	3.217(12)	168.0

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:
 #1: x, y+1, z; #2: x, y-1, z; #3: -x+1, -y+1, -z

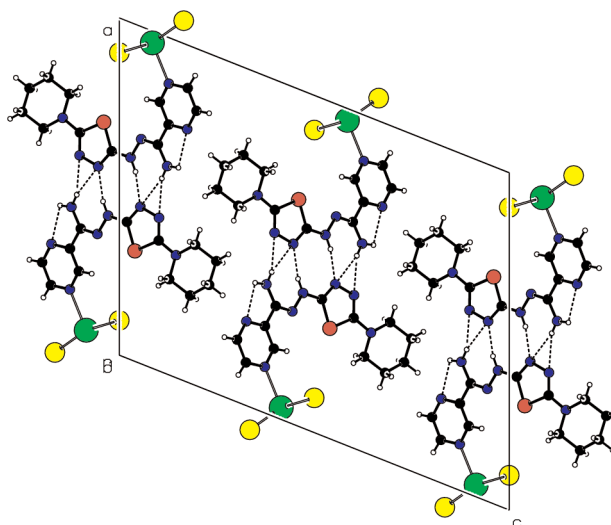


Fig. 15.16: Detalle del empaquetamiento cristalino en $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})]_n$

15.2. Interacciones π - π de apilamiento molecular (π - π stacking)

Las interacciones aromáticas-aromáticas o π - π son importantes fuerzas intermoleculares no-covalentes, similares al enlace de hidrógeno, y pueden contribuir a establecer la razón de la formación de estructuras moleculares donde los bloques están formados por moléculas aromáticas⁽⁴⁾, teniendo su influencia en compuestos tan distintos como ácidos nucleicos o benceno.

Dentro de las interacciones π - π stacking podemos considerar dos tipos distintos⁽⁴⁾:

1. Con geometría en forma T: en este caso, los anillos aromáticos se sitúan de forma perpendicular, y las interacciones que se producen son del tipo C-H... π , que no estudiaremos en este Trabajo.
2. Interacciones “cara a cara” (face to face): los anillos aromáticos están paralelos, aunque suelen estar desplazados uno respecto al otro, y son las interacciones que estudiaremos en este apartado.

En 1990 Hunter y Sanders propusieron un modelo conceptualmente simple para tratar este tipo de interacciones π - π de apilamiento molecular, basado en fuerzas electrostáticas y de van der Waals, que tiene como base principal la de considerar de forma separada el “armazón σ ” y los electrones de la nube π . Así, el factor que favorece las interacciones π - π stacking serían las interacciones de atracción electrostática σ - π , que determinarían la mejor geometría para que las interacciones de apilamiento molecular tuviesen lugar, mientras que las interacciones entre las nubes π serían repulsivas. Como consecuencia de lo anterior, se llega a las siguientes conclusiones⁽¹⁾:

- La repulsión π - π es predominante en disposiciones “face-to-face” alineadas.
- La atracción π - σ es predominante en interacciones tipo T.
- La atracción π - σ también es predominante en apilamientos entre anillos aromáticos que están desplazados entre sí.
- En interacciones entre átomos altamente cargados, las interacciones carga-carga son dominantes.
- Una interacción favorable con un sistema neutro o sólo ligeramente polarizado requiere unas polarizaciones π y σ determinadas.

Del estudio de Janiak⁽⁴⁾ sobre las interacciones π - π de apilamiento molecular en compuestos con anillos piridínicos de estructuras del CSD, podemos concluir que la distancia entre los centroides de los anillos aromáticos suele estar en el intervalo 3.4-3.8 Å, y los planos suelen estar prácticamente paralelos aunque desplazados, con valores del ángulo de deslizamiento, β , (Fig. 15.17) formado entre el vector que une los dos centroides y la normal a uno de los anillos piridínicos que suelen situarse entre 16 y 40°. Una correlación entre el ángulo de desplazamiento entre los planos y la distancia entre centroides revela una menor tendencia al desplazamiento paralelo a distancias más cortas.

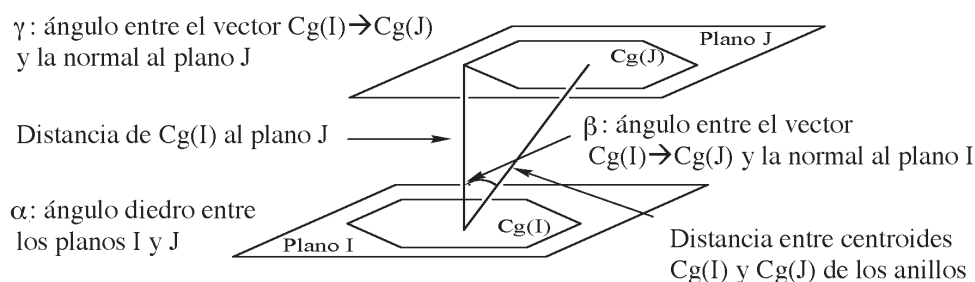


Fig. 15.17: Parámetros de las interacciones de apilamiento molecular π - π

En general, las interacciones fuertes π - π stacking se presentan con distancias entre planos en torno a 3.3 Å, mientras que las débiles se encuentran en torno a 3.6 Å, considerándose el valor de 3.8 Å como la máxima distancia a la cual se considera que existen este tipo de interacciones. Además, los solapamientos entre los planos de los anillos aromáticos suelen situarse por debajo del 30%, con lo que hay que considerar interacciones C-H... π junto con las π - σ . Según las reglas de Hunter y Sanders, los anillos heterocíclicos normalmente solapan con sus átomos de carbono, aunque también son frecuentes los solapamientos entre átomos de carbono y nitrógeno, siendo mucho más raros los solapamientos nitrógeno-nitrógeno⁽⁴⁾.

En esta Tesis Doctoral se han observado interacciones π - π de apilamiento molecular (π - π stacking) en varios complejos sintetizados, que discutiremos a continuación. Hay que tener en cuenta que hemos considerado sólo las interacciones en las que la distancia entre planos está por debajo de 3.8 Å y donde los valores de β y γ (Fig. 15.17) están por debajo de 40°. Partiendo de estas premisas, empezaremos a analizar este tipo de interacciones.

Tabla 15.17: Parámetros de las interacciones π - π de apilamiento [Å, °] en [Ni(PzAm4DH)(NCS)]·EtOH

Cg(I)···Cg(J)	d[Cg(I)···Cg(J)]	d[Cg(I)··· \perp P(J)]	d[Cg(J)··· \perp P(I)]	α	β	γ
Cg(1)···Cg(2) ¹	4.0171	3.378	3.339	1.04	33.79	32.76
Cg(1)···Cg(3) ¹	3.5917	3.369	3.336	1.53	21.76	20.26
Cg(1)···Cg(3) ²	3.6281	3.329	3.501	8.26	15.24	23.42
Cg(2)···Cg(1) ¹	4.0171	3.339	3.378	1.04	32.76	33.79
Cg(2)···Cg(2) ¹	3.4588	3.365	3.365	0.00	13.34	13.34
Cg(2)···Cg(3) ¹	4.2779	3.407	3.333	1.63	38.82	37.21
Cg(3)···Cg(1) ¹	3.5917	3.336	3.369	1.53	20.26	21.76
Cg(3)···Cg(1) ³	3.6281	3.501	3.329	8.26	23.42	15.24
Cg(3)···Cg(2) ¹	4.2779	3.333	3.407	1.63	37.21	38.82

Cg(1): Ni(1),S(1),C(17),N(13),N(12); Cg(2): Ni(1),N(11),C(15),C(16),N(12) ;
Cg(3): N(11),C(11),C(12),N(16),C(14),C(15)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

1: -x, 1-y, 1-z; 2: x, 3/2-y, 1/2+z; 3: x, 3/2-y, -1/2+z

En el caso del complejo $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$, se observa un buen número de interacciones π - π de apilamiento molecular, estando implicados en ellas dos de los anillos aromáticos de cinco miembros que se forman en la coordinación del metal (con centroides Cg(1) y Cg(2)) y el anillo pirazínico de seis miembros, Cg(3), dando lugar a todas las interacciones que se recogen en la Tabla 15.17 y se aprecian en la Fig. 15.18.

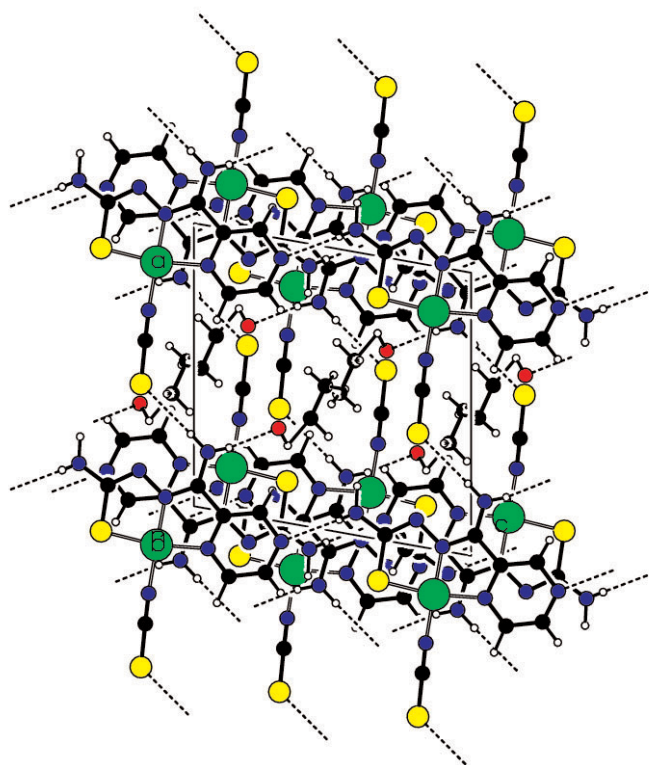


Fig. 15.18: Apilamiento molecular π - π de $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$ en el plano ca

Cabe destacar que las interacciones $\text{Cg}(1)\cdots\text{Cg}(2)^1$, $\text{Cg}(2)\cdots\text{Cg}(1)^1$, $\text{Cg}(2)\cdots\text{Cg}(3)^1$ y $\text{Cg}(3)\cdots\text{Cg}(2)^1$ tienen distancias entre los centroides superiores a 3.8 \AA (de hecho, son mayores de 4 \AA), pero las distancias perpendiculares desde los centroides de un anillo hasta el plano del anillo con el que interacciona se sitúan en torno a 3.3 - 3.4 \AA , por lo que se considera que existe π - π stacking, aunque se trata de interacciones de apilamiento débiles⁽⁴⁾. En estos casos la distancia entre centroides toma valores superiores a 4 \AA , debido a que los ángulos de deslizamiento (β y γ) que forman los vectores que unen los centroides con la normal a los respectivos planos están entre 32.76 y 38.82° . La interacción π - π donde existe un mayor solapamiento entre los planos es la del anillo $\text{Ni}(1)$ - $\text{N}(12)$ con su equivalente por la operación de simetría $-x, 1-y, 1-z$, ya que los ángulos de deslizamiento son de 13.34° , y es también la que presenta la menor distancia entre centroides (3.4588 \AA), siendo una interacción π - π stacking relativamente fuerte⁽⁴⁾. Los planos que tienen interacciones π - π de apilamiento molecular en este complejo son paralelos o casi paralelos, a excepción de las interacciones $\text{Cg}(1)\cdots\text{Cg}(3)^2$ y $\text{Cg}(3)\cdots\text{Cg}(1)^3$, donde el ángulo diédrico (σ) entre los planos es de 8.26° , bastante mayor que en los otros solapamientos.

Por lo que respecta a las interacciones π - π de apilamiento molecular en el complejo cristalino [Pd(PzAm4M)Cl] (Tabla 15.18), éstas se producen entre los mismos ciclos de 5 y 6 miembros que en el complejo estudiado anteriormente, cambiando el átomo de Ni por el de Pd en los ciclos que se originan como resultado de la coordinación del ligando al átomo metálico.

TABLA 15.18: Parámetros de las interacciones π - π de apilamiento [Å, °] en [Pd(PzAm4M)Cl]

Cg(I)···Cg(J)	d[Cg(I)···Cg(J)]	d[Cg(I)···LP(J)]	d[Cg(J)···LP(I)]	α	β	γ
Cg(1)···Cg(1) ¹	3.8384	3.447	3.447	0.02	26.08	26.08
Cg(1)···Cg(2) ¹	3.4755	3.429	3.416	1.71	10.65	9.39
Cg(1)···Cg(3) ²	3.4442	3.322	3.312	2.60	15.95	15.29
Cg(2)···Cg(1) ¹	3.4755	3.416	3.429	1.71	9.39	10.65
Cg(2)···Cg(2) ¹	3.4452	3.414	3.414	0.00	7.77	7.77
Cg(3)···Cg(1) ²	3.4442	3.312	3.322	2.60	15.29	15.95

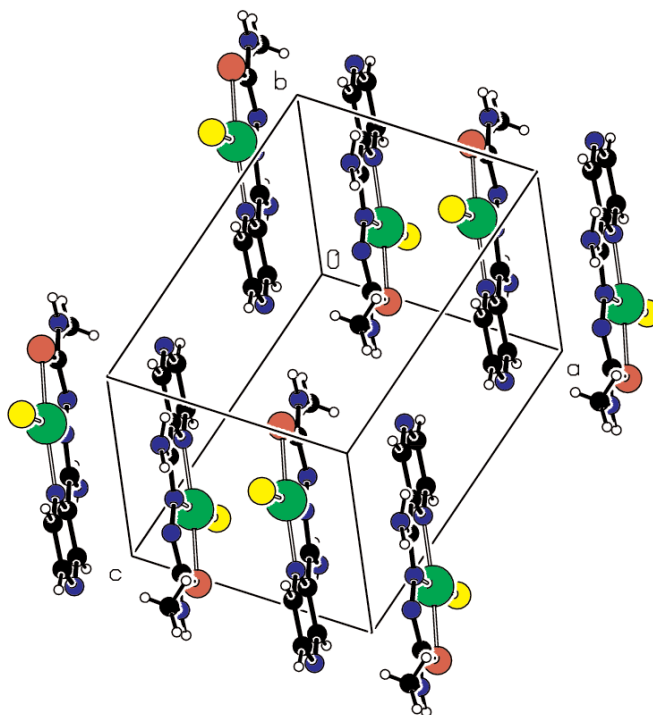
Cg(1): Pd(1),S(1),C(17),N(13),N(12); Cg(2): Pd(1),N(11),C(15),C(16),N(12) ;
Cg(3): N(11),C(11),C(12),N(16),C(14),C(15)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

¹:1-x, 1-y, -z; ²: -x, 1-y, -z

En este complejo, el anillo que da lugar a más interacciones π - π stacking es el Cg(1): Pd(1)-N(12), aunque el mayor grado de solapamiento se da entre los anillos Cg(2) relacionados por la operación de simetría 1-x, 1-y, -z, que presentan ángulos de deslizamiento menores de 8° y son paralelos. Todas las interacciones de apilamiento de este complejo presentan una distancia entre centroides en el intervalo 3.4-3.5 Å, a excepción de la que involucra a dos anillos Cg(1), con una distancia entre centroides de 3.8384 Å, siendo esta distancia claramente mayor que la de los otros apilamientos debido a que los planos de deslizamiento (β y γ) presentan unos valores significativamente mayores, de 26.08°, mientras que el resto de ángulos de deslizamiento se sitúan entre 7 y 16°, lo que indica un gran solapamiento entre los planos de los anillos que presentan estas interacciones. Por otra parte, los valores de los ángulos diédricos (σ) se sitúan entre 0 y 2.60°, lo que indica una disposición prácticamente paralela de todos los planos implicados en este tipo de interacciones, tal como se aprecia en la Fig. 15.19.

Para el compuesto cristalino HPzM124tazt, obtenido como producto de la ciclación del ligando HPzAm4M, también tenemos interacciones π - π stacking en las que están involucrados tanto el ciclo triazol N(12)-C(16) (denominado Cg(1)) como el anillo pirazínico (Cg(2)), con los parámetros de apilamiento que se recogen en la Tabla 15.19.

Fig. 15.19: Apilamiento molecular π - π en $[\text{Pd}(\text{PzAm4M})\text{Cl}]$ Tabla 15.19: Parámetros de las interacciones π - π de apilamiento [\AA , $^\circ$] en HPzM124tazt

$\text{Cg(I)}\cdots\text{Cg(J)}$	$d[\text{Cg(I)}\cdots\text{Cg(J)}]$	$d[\text{Cg(I)}\cdots\perp\text{P(J)}]$	$d[\text{Cg(J)}\cdots\perp\text{P(I)}]$	α	β	γ
$\text{Cg(1)}\cdots\text{Cg(1)}^1$	3.9003	3.149	3.149	0.00	36.16	36.16
$\text{Cg(1)}\cdots\text{Cg(2)}^2$	3.5724	3.316	3.495	12.72	11.92	21.86
$\text{Cg(2)}\cdots\text{Cg(1)}^3$	3.5724	3.495	3.316	12.72	21.86	11.92

Cg(1) : N(12),N(13),C(17),N(14),C(16); Cg(2) : N(11),C(11),C(12),N(16),C(14),C(15);

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

1 : $2-x, 1-y, -z$; 2 : $1+x, y, z$; 3 : $-1+x, y, z$

En este compuesto, la interacción que presenta mayor distancia entre centroides es la que se da entre anillos Cg(1) relacionados por la operación de simetría $2-x, 1-y, -z$, debido nuevamente a que los ángulos de deslizamiento (36.16°) son bastante elevados, aunque, sin embargo, es esta interacción la que presenta unos valores más bajos de distancia perpendicular desde el centroide de un anillo aromático hasta el plano del anillo con el que interacciona (3.149 \AA). Las otras interacciones ocurren entre $\text{Cg(1)}\cdots\text{Cg(2)}$ y $\text{Cg(2)}\cdots\text{Cg(1)}$, y presentan menor distancia entre centroides, aunque en estos casos cabe indicar que los planos de los anillos aromáticos que originan el apilamiento molecular π - π forman un ángulo diédrico de 12.72° , por lo que se distan bastante de ser paralelos.

También se dan interacciones π - π stacking en el complejo $[\text{Cd}(\text{Pz4M124tazt})_2]_n$, derivado de la triazol tiona estudiada anteriormente (Tabla 15.20), donde los anillos

implicados en este tipo de interacciones son los mismos que los vistos para el HPz4M124tazt, aunque, en este caso, no tiene lugar el apilamiento π - π entre anillos Cg(1).

TABLA 15.20: Parámetros de las interacciones π - π de apilamiento [Å, °] en [Cd(Pz4M124tazt)₂]_n

Cg(I)⋯Cg(J)	d[Cg(I)⋯Cg(J)]	d[Cg(I)⋯LP(J)]	d[Cg(J)⋯LP(I)]	α	β	γ
Cg(1)⋯Cg(2) ¹	3.6494	3.409	3.449	8.25	19.08	0.93
Cg(2)⋯Cg(1) ¹	3.6494	3.449	3.409	8.25	20.93	19.08

Cg(1): N(12),N(13),C(17),N(14),C(16); Cg(2): N(11),C(11),C(12),N(16),C(14),C(15)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

¹: 1-x, -y, 1-z

En el complejo [Cd(Pz4M124tazt)₂]_n las interacciones se producen entre los anillos triazol (N(12)-C(16)) y pirazínico (N(11)-C(15)) relacionados por la operación de simetría 1-x, -y, 1-z, con un ángulo diédrico de 8.25° y ángulos de deslizamiento próximos a 20°.

En el retículo cristalino de la 2-pirazinacarboxamida azina (PzHPz), también se dan interacciones de apilamiento molecular π - π (Tabla 15.21) entre dos planos de anillos aromáticos pirazínicos (Cg(1)) relacionados por la operación de simetría 1-x, 1-y, 1-z, tal como se aprecia en la Fig. 15.14, ya vista en el apartado anterior dedicado al enlace de hidrógeno, siendo una interacción relativamente débil, ya que la distancia entre centros está próxima a 3.8 Å y los ángulos de deslizamiento son de 25.64°.

TABLA 15.21: Parámetros de las interacciones π - π de apilamiento [Å, °] en PzHPz

Cg(I)⋯Cg(J)	d[Cg(I)⋯Cg(J)]	d[Cg(I)⋯LP(J)]	d[Cg(J)⋯LP(I)]	α	β	γ
Cg(1)⋯Cg(1) ¹	3.7881	3.415	3.415	0.00	25.64	25.64

Cg(1): N(1),C(2),C(3),N(4),C(5),C(6)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

¹: 1-x, 1-y, 1-z

En el complejo [Zn(HPzDMs134tdaz)Br₂], donde el ligando HPzAm4DM ha dado lugar a un ciclo 1,3,4-tiadiazol, también tienen lugar un buen número de interacciones de apilamiento molecular π - π , en donde intervienen tanto anillos aromáticos de cinco miembros derivados de la coordinación del metal (Cg(1), Cg(2) y Cg(4)), como de los ciclos tiadiazol (Cg(5) y Cg(6)) y también de un anillo pirazínico (Cg(7)) de las dos moléculas de complejo cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica (Tabla 15.22).

TABLA 15.22: Parámetros de las interacciones π - π de apilamiento [Å, °] en [Zn(HPzDMS134tdaz)Br₂]

Cg(I)···Cg(J)	d[Cg(I)···Cg(J)]	d[Cg(I)···LP(J)]	d[Cg(J)···LP(I)]	α	β	γ
Cg(1)···Cg(5) ¹	3.6910	3.504	3.344	9.18	25.04	18.31
Cg(4)···Cg(6) ²	3.7929	3.481	3.416	3.35	25.77	23.40
Cg(5)···Cg(1) ³	3.6910	3.344	3.504	9.18	18.31	25.04
Cg(6)···Cg(4) ²	3.7929	3.416	3.481	3.35	23.40	25.77
Cg(6)···Cg(6) ²	3.7355	3.473	3.473	0.00	21.62	21.62
Cg(7)···Cg(2) ¹	3.8837	3.310	3.333	1.22	30.89	31.55

Cg(1): Zn(1),N(11),C(15),C(16),N(12); Cg(2): Zn(1),N(12),N(13),C(17),N(16);

Cg(4): Zn(2),N(22),N(23),C(27),N(26); Cg(5): S(1),C(17),N(16),N(15),C(18);

Cg(6): S(2),C(27),N(26),N(25),C(28); Cg(7): N(11),C(11),C(12),N(18),C(14),C(15)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

¹: x, 1/2-y, 1/2+z; ²: 2-x, -y, 1-z; ³: x, 1/2-y, -1/2+z

En este complejo, todas las distancias entre centroides están en el intervalo 3.69-3.80 Å, a excepción de la que se da entre Cg(7)···Cg(2)¹, que es la que presenta valores más altos para los planos de deslizamiento, mayores de 30°. Del resto de interacciones π - π stacking podemos destacar que las que involucran a Cg(1) y Cg(5) son las que presentan un mayor valor para el ángulo diédrico (9.18°), aunque son también las que tienen menor distancia entre centroides, ligeramente por debajo de 3.7 Å. En las demás interacciones los planos que dan lugar al apilamiento son paralelos o casi paralelos y, por los valores de distancia entre centroides y los ángulos de deslizamiento próximos a 20°, podemos concluir que estas interacciones π - π stacking son relativamente débiles⁽⁴⁾. El empaquetamiento cristalino de este complejo se puede observar en la Fig. 15.15, ya vista al estudiar los enlaces de hidrógeno en este compuesto.

Finalmente, en el complejo [Cd(HPzAm4Hex)I₂].PzHexim134tdaz.DMSO (Tabla 15.23), se producen interacciones en las que están involucrados el anillo aromático tiazol (Cg(3)) de la molécula de cristalización y el anillo pirazínico (Cg(5)). En este caso, la interacción Cg(3)···Cg(3)¹ es la que presenta menor distancia entre centroides, en torno a 3.60 Å, con un valor para los planos de deslizamiento de 18.18°, mientras que las interacciones entre Cg(3) y Cg(5) relacionados por la operación de simetría 1-x, -y, -z tienen una distancia entre centroides de casi 4 Å, siendo interacciones bastante débiles.

TABLA 15.23: Parámetros de las interacciones π - π de apilamiento [Å, °] en [Cd(HPzAm4Hex)I₂].PzHexim134tdaz.DMSO

Cg(I)···Cg(J)	d[Cg(I)···Cg(J)]	d[Cg(I)···LP(J)]	d[Cg(J)···LP(I)]	α	β	γ
Cg(3)···Cg(3) ¹	3.6083	3.428	3.428	0.00	18.18	18.18
Cg(3)···Cg(5) ²	3.9886	3.493	3.625	6.92	24.66	28.88
Cg(5)···Cg(3) ²	3.9886	3.625	3.493	6.92	28.88	24.66

Cg(3): S(2),C(26),N(22),N(23),C(27); Cg(5): N(21),C(21),C(22),N(26),C(24),C(25)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar los átomos equivalentes:

¹: 1-x, 1-y, -z; ²: 1-x, -y, -z

Bibliografía

1. Lindoy, L. F.; Atkinson, I. M. *Self-Assembly in Supramolecular Systems*. The Royal Society of Chemistry, Gran Bretaña, 2000.
2. Jeffrey, G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Estados Unidos, 1997.
3. García Santos, M. I. *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela, 2001.
4. Janiak, C. J. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3885, 2000.

V

Conclusiones

1. Por reacción entre 2-cianopirazina con tiosemicarbazida, 4-metil-, 4-etil-, 4-dimetil-, 4-piperidin- y 4-hexametilenimin-3-tiosemicarbazida en presencia de sodio en cantidades catalíticas, se han preparado las siguientes tiosemicarbazonas:

• 2-pirazinaformamida tiosemicarbazona	HPzAm4DH
• 2-pirazinaformamida ⁴ N-metiltiosemicarbazona	HPzAm4M
• 2-pirazinaformamida ⁴ N-etiltiosemicarbazona	HPzAm4E
• 2-pirazinaformamida ⁴ N-dimetiltiosemicarbazona	HPzAm4DM
• 2-pirazinaformamida ⁴ N-piperidintiosemicarbazona	HPzAm4Pip
• 2-pirazinaformamida ⁴ N-hexametilenimintiosemicarbazona	HPzAm4Hexim

que han sido caracterizadas mediante análisis elemental, espectrometría de masas (impacto electrónico), espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C, COSY, HMQC y HMBC, y por difracción de rayos X.

2. El análisis estructural por difracción de rayos X de las tiosemicarbazonas nos indica que HPzAm4DH, HPzAm4M, HPzAm4E, poseen una configuración de tipo E tanto respecto al enlace N(2)-C(6) como con respecto al enlace N(3)-C(7), estando el protón hidrazínico situado sobre N(3). Sin embargo, las tiosemicarbazonas disustituidas sobre el nitrógeno tioamida (HPzAm4DM, HPzAm4Pip y HPzAm4Hexim) poseen una conformación de tipo E con respecto al C-N imínico y de tipo Z con respecto al enlace N(3)-C(7), situándose ahora el protón ácido sobre N(2), formando a un enlace de hidrógeno intramolecular con el átomo de azufre, dando lugar a una conformación bifurcada que estabiliza la molécula.
3. Los espectros de RMN de los ligandos no disustituidos sobre N(4) nos indican que la conformación del ligando se mantiene en disolución, mientras que los de los ligandos disustituidos muestran señales correspondientes a varias especies en disolución, como consecuencia de la presencia de varios isómeros conformacionales, alguno de los cuales tiene el protón ácido situado sobre N(3).
4. Se han sintetizado 96 complejos metálicos como sólidos pulverulentos por reacción de los ligandos tiosemicarbazona anteriormente citados con diversas sales de los metales de los grupos 10 y 12 del sistema periódico. Las síntesis se llevaron a cabo en relación molar metal:ligando 1:1, excepto con nitrato y perclorato de níquel(II), donde las relaciones molares metal:ligando empleadas fueron 1:2. Los datos obtenidos mediante la caracterización por análisis elemental y espectrometría de masas (FAB) nos indican que los complejos tienen la estequiometría esperada, excepto en el caso del complejo [Ni(PzAm4DH)₂]·2H₂O, obtenido por reacción de HPzAm4DH con acetato de níquel(II) en relación molar 1:1.

Todos los complejos pulverulentos obtenidos son monómeros, excepto $[\text{Zn}(\text{PzAm4E})\text{I}]_2$ y los sintetizados con acetatos de Zn y Cd(II), de fórmula general $[\text{M}(\text{L})(\text{OAc})]_2$, que son dímeros.

5. Los espectros de IR de los complejos sintetizados pone de manifiesto que, en todos los casos, la coordinación de las tiosemicarbazonas al centro metálico en los complejos pulverulentos se produce a través del átomo de azufre tiocarbonilo, del átomo de nitrógeno imínico y del átomo de nitrógeno N(1) de la pirazina. El estudio de los espectros IR también nos ha permitido aclarar el comportamiento de los aniones acetato, perclorato y nitrato respecto a su modo de actuación en los complejos metálicos. Así, el acetato parece comportarse como ligando monodentado en los complejos de Ni(II) y como bidentado quelato en los de Zn y Cd(II), puenteando dos centros metálicos. Sin embargo, las bandas IR correspondientes a los grupos perclorato y nitrato en sus complejos de Ni(II) parecen indicar que éstos se comportan como contraiones, sin coordinarse al átomo metálico.
6. Para los complejos de metales de transición del grupo 10, el estudio de los espectros electrónicos en fase sólida, momentos magnéticos (en el caso de complejos de Ni(II)) y medidas de conductividad en diversos disolventes ha permitido proponer una geometría de coordinación para cada uno de dichos compuestos. Así, todos los complejos obtenidos por reacción con sales de paladio y platino(II) presentan una estructura plano-cuadrada del tipo $[\text{M}(\text{L})\text{Cl}]$, en donde el ligando está desprotonado. Sin embargo, para los complejos de níquel(II) hay mucha mayor variedad conformacional, obteniéndose complejos plano-cuadrados ($[\text{Ni}(\text{PzAm4M})(\text{OAc})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ni}(\text{PzAm4E})(\text{OAc})]$, $[\text{Ni}(\text{HPzAm4DMBr})\text{Br}]$, $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Cl}]\text{Cl}$ y $[\text{Ni}(\text{HPzAm4Pip})\text{Br}]\text{Br}$), pentacoordinados (el resto de complejos con haluros de níquel) y octaédricos. Las medidas de susceptibilidad magnética han permitido diferenciar los complejos plano-cuadrados de Ni(II) de los de mayor índice de coordinación, mientras que los espectros electrónicos y, en menor medida, las pruebas de conductividad, nos han permitido distinguir los complejos pentacoordinados de los octaédricos.
7. El estudio de los espectros de RMN en disolución de DMSO de los complejos pulverulentos del grupo 12 nos ha permitido comprobar que, en la mayor parte de los casos, la coordinación del ligando al metal en fase sólida se mantiene en disolución, y también ha permitido identificar aquellos complejos donde el ligando actúa en forma aniónica por pérdida del protón hidrazínico. Sin embargo, en ocasiones, se ha comprobado la existencia de varias especies en disolución, como resultado de la presencia de distintos isómeros conformacionales, como es el caso de la mayoría de los complejos con acetatos de Zn y Cd(II).

Por otra parte, cabe destacar que los complejos plano-cuadrados de Ni(II) evolucionaron rápidamente hacia un entorno octaédrico paramagnético, lo que provocó la ausencia de señales en los espectros.

8. Mediante el estudio de los espectros de resonancia magnética heteronuclear de ^{195}Pt , ^{113}Cd y ^{199}Hg hemos podido asignar el número de núcleos metálicos presentes en los complejos pulverulentos obtenidos con dichos metales en aquellos casos donde la solubilidad de los complejos ha permitido obtener señales identificables, y también postular una posible geometría de coordinación en disolución, que resulta coincidente con la propuesta para el estado sólido excepto en los complejos de Cd(II) del tipo $[\text{Cd(L)(OAc)}]_2$, donde parecen tener lugar procesos de intercambio con el disolvente.
9. El análisis termogravimétrico de diversos ligandos y complejos metálicos pulverulentos nos ha permitido identificar las moléculas de agua de cristalización presentes en algunos de los compuestos obtenidos, así como estudiar la descomposición térmica de los compuestos, cuya pirólisis suele empezar antes de los 200°C .
10. Del estudio de las propiedades luminiscentes de los ligandos y todos los complejos metálicos de Zn y Cd(II) sintetizados, se ha encontrado que la fluorescencia sólo se produce en algunos complejos metálicos con haluros de Zn y Cd(II) del tipo $[\text{M(HL)X}_2]$, fundamentalmente cuando el ligando tiosemicarbazona está disustituido sobre N(4) , lo que puede deberse a una mayor rigidez conformacional de las moléculas.
11. Por recristalización de los sólidos pulverulentos obtenidos en diversos disolventes se han obtenido 51 complejos cristalinos de los que se ha podido efectuar un análisis estructural por difracción de rayos X. En algunos de los complejos cristalinos obtenidos su estructura coincide con la propuesta para los sólidos pulverulentos a partir de los cuales fueron obtenidos, mientras que en otros casos dicha estructura es distinta, dando lugar a formación de dímeros y polímeros, así como a procesos de ciclación, condensación y desulfuración del ligando tiosemicarbazona.
12. En los complejos donde los átomos metálicos están coordinados por uno o varios ligandos tiosemicarbazona, éstas actúan como ligandos tridentados N,N,S , con una conformación tipo E' , lo que implica la necesidad de rotación del grupo tiocarbonilo para situarse en *cis* respecto al hidrazínico al producirse la coordinación. El único caso donde la tiosemicarbazona no se comporta como ligando tridentado es en el complejo $[\text{Hg(PzAm4Hexim)I}]_n$, donde la tiosemicarbazona actúa como ligando bidentado aniónico respecto a un centro metálico, puenteando a un átomo de Hg(II) adyacente a través del N(6) pirazínico, lo que conduce a la formación del polímero, demostrándose que, en determinados casos, el N(6) pirazínico puede dar lugar a nuevas posibilidades de coordinación.
13. El análisis de las estructuras cristalinas de los complejos da una idea de la versatilidad en el modo y en la geometría de coordinación de dichos compuestos, habiendo sido sintetizados compuestos cristalinos de índices de coordinación entre 4 y 6

como monómeros, dímeros o polímeros. Además, la naturaleza de las moléculas de tiosemicarbazona, con centros dadores y aceptores, y la presencia de contraiones o moléculas de disolvente de cristalización en las moléculas da lugar a un buen número de interacciones por enlace de hidrógeno tanto intra como intermoleculares, que contribuyen a estabilizar la estructura tridimensional de los compuestos.

14. La mayoría de los compuestos cristalinos de Ni(II) poseen geometría octaédrica distorsionada, con dos moléculas de tiosemicarbazona coordinando al metal como ligandos tridentados N,N,S, si bien ambos ligandos tiosemicarbazona pueden ser neutros (*tiona*), aniónicos (*tiolato*), o incluso uno neutro y otro aniónico. En algunos casos, el producto cristalino obtenido surge como resultado de la recrystalización de otro compuesto octaédrico pulverulento de partida, mientras que en otras ocasiones se produce el incremento del índice de coordinación del metal al producirse la cristalización, lo cual da una idea de la facilidad con la que compuestos plano-cuadrados o pentacoordinados de níquel(II) evolucionan hacia un entorno octaédrico.

Los únicos compuestos cristalinos de Ni(II) que no presentan un entorno de coordinación octaédrico distorsionado son $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})]\cdot\text{EtOH}$ y $[\text{Ni}(\text{PzAm4Hexim})\text{Cl}]$, donde la tiosemicarbazona aniónica ocupa tres posiciones de coordinación en torno al átomo metálico y la cuarta posición de coordinación está ocupada por un átomo donador de otro ligando aniónico.

15. Las estructuras cristalinas de los dos compuestos de Pd(II) de los que obtuvimos monocristales aptos para el estudio por difracción de rayos X confirman la adopción de una geometría plano-cuadrada en torno al átomo metálico, tal como se plantea para los sólidos pulverulentos obtenidos por reacción con las sales metálicas de Pd y Pt(II) del tipo $[\text{M}(\text{L})\text{Cl}]$.
16. En las estructuras cristalinas de complejos de Zn y Cd(II) con tiosemicarbazonas los centros metálicos presentan índices de coordinación 5 y 6, dando lugar, en general, a productos cristalinos distintos a los sólidos pulverulentos de partida. Así, en los complejos cristalinos de ambos metales de transición derivados de los sólidos pulverulentos $[\text{M}(\text{HL})\text{X}_2]$ es habitual la formación de compuestos cristalinos dímeros $[\text{M}(\text{L})\text{X}]_2$ y polímeros $[\text{M}(\text{L})\text{X}]_n$, con un índice de coordinación 5 para el átomo metálico, donde cada tiosemicarbazona actúa como ligando tridentado aniónico N,N,S respecto a un centro metálico, y también puentea a través del azufre *tiolato* a un átomo metálico adyacente en la red cristalina. Sólo varios complejos cristalinos de Cd(II) conservan la misma formulación que el sólido pulverulento a partir del cual fueron cristalizados ($[\text{Cd}(\text{HL})\text{X}_2]$).

En el único complejo cristalino obtenido con un acetato en su estructura, $[\text{Zn}(\text{OAc})(\text{HPzAm4DH})(\text{H}_2\text{O})](\text{OAc})\cdot\text{H}_2\text{O}$, donde el Zn(II) se encuentra pentacoordinado, el comportamiento de la tiosemicarbazona como ligando tridentado neutro (*tiona*) y el de los grupos acetato (uno como ligando monodentado y otro

como contraion), es totalmente distinto al propuesto en los sólidos pulverulentos de Zn y Cd(II) según los espectros IR y de RMN, que serían dímeros del tipo $[M(L)(OAc)]_2$, con dos grupos acetato puenteando los centros metálicos.

Cabe destacar que, en todos los compuestos cristalinos obtenidos con índice de coordinación 5, el valor del índice de trigonalidad (τ) indica que la geometría de coordinación en torno al metal puede describirse como piramidal de base cuadrada, aunque, en algunos casos, la distorsión hacia bipirámide trigonal es considerable.

Por otra parte, también se han obtenido complejos octaédricos con dos tiosemicarbazonas tridentadas coordinando al centro metálico, análogamente a lo que sucedía en el caso de los complejos de Ni(II), y otros compuestos cristalinos del tipo $[Cd(L)X(DMSO)]_2$, formalmente similares a los dímeros $[M(L)X]_2$, pero con un átomo de oxígeno del DMSO ocupando la sexta posición de coordinación.

17. En el caso de los complejos cristalinos de Hg(II), presentan índices de coordinación 4 o 5, y en ningún caso el compuesto cristalino es isoestructural respecto al sólido pulverulento de partida, dando lugar a compuestos diméricos y poliméricos puenteados normalmente por átomos de azufre de la tiosemicarbazona, lo cual es un reflejo de la afinidad del Hg(II) por el azufre como átomo donador.

En el complejo $[Hg(PzAm4Hexim)I]_n$ el átomo metálico está tetracoordinado, en una disposición más próxima a la pirámide trigonal que a la tetraédrica, con el ligando tiosemicarbazona desprotonado actuando como bidentado N,S a través del nitrógeno azometino y el azufre tiolato frente a un átomo metálico y puenteando a otro centro metálico vecino a través del N(6) pirazínico.

El resto de complejos cristalinos de Hg(II) con tiosemicarbazonas presentan índice de coordinación 5 en torno al átomo de mercurio, dando lugar a dímeros $[Hg(L)X]_2$ y a polímeros $[Hg(L)X]_n$ análogos a los de Zn y Cd(II).

18. Por recristalización de diversos complejos pulverulentos con los ligandos monosustituidos sobre N(4), HPzAm4M y HPzAm4E, se ha producido la ciclación de estas tiosemicarbazonas para dar lugar a la formación de 1,2,4-triazol-3-iones, bien en su forma libre (HPzM124tazt) o formando parte de complejos poliméricos de Cd o Hg(II): $[Cd(PzM124tazt)_2]_n$, $[Hg(PzM124tazt)_2]_n$ y $[Hg(PzE124tazt)_2]_n$. La ciclación ha tenido lugar por un ataque intramolecular del nitrógeno tioamida sobre el carbono azometino, con eliminación del grupo formamida.

Aunque el modo de coordinación de las triazol-iones en los 3 complejos es distinto, los tres compuestos tienen en común un entorno tetraédrico distorsionado, con las triazol-iones actuando como ligando aniónico y puenteando a los centros metálicos a través del átomo de azufre.

19. En el caso de las tiosemicarbazonas disustituidas sobre N(4) se han obtenido dos tipos de compuestos distintos resultantes de procesos de ciclación y condensación.

Así, se ha obtenido el complejo cristalino $[\text{Cd}(\text{HPzAm4Hexim})\text{I}_2] \cdot \text{PzHexim134tdaz} \cdot \text{DMSO}$, donde una 1,3,4-tiadiazolina actúa como ligando de cristalización del complejo de Cd(II). En este proceso de ciclación intramolecular, se produce nuevamente la eliminación del grupo formamida, aunque esta vez el ataque nucleofílico al carbono azometino se produce a través del átomo de azufre.

También se han obtenido 1,3,4-tiadiazol-5-semicarbazidas formando parte de los complejos $[\text{Zn}(\text{HPzDMs134tdaz})\text{Br}_2]$ y $[\text{Hg}(\text{HPzPips134tdaz})(\mu\text{-I})\text{I}]_n$ como resultado de un proceso que implica tanto ciclación como condensación de tiosemicarbazonas disustituidas, siendo catalizado por la presencia de iones metálicos.

En el complejo de Zn(II) el átomo metálico está pentacoordinado, actuando el ligando tiadiazol como tridentado N,N,S, mientras que en el complejo de Hg(II) el metal está tetracoordinado, actuando el tiadiazol como ligando monodentado a través de un átomo de nitrógeno pirazínico en *trans* a la cadena tiosemicarbazona, estando puenteados los centros metálicos por puentes yodo.

20. La condensación de dos moléculas de tiosemicarbazona disustituidas sobre N(4) ha dado lugar, en algunos casos, y en reacciones catalizadas por la presencia de iones metálicos, a la formación de 2-pirazina carboxamida azina (PzHPz), y también a la obtención del complejo $[\text{Ni}_2(\text{PzHPz})_3](\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En este complejo de Ni(II) cada átomo metálico del dímero está hexacoordinado, en una disposición octaédrica distorsionada, actuando cada molécula de PzHPz como ligando tetradentado puente, uniéndose a cada centro metálico a través de un átomo de nitrógeno pirazínico y a un nitrógeno azometino.
21. En este trabajo se ha comprobado que las tiosemicarbazonas sintetizadas tienden a dar lugar a reacciones de desulfuración, que conducen en numerosas ocasiones a la formación de S_8 cristalino o a la síntesis de numerosos compuestos cristalinos de Ni(II) con aniones sulfato como contraiones fuera de la esfera de coordinación del metal.

La presencia de estos grupos sulfato da lugar a la formación de un buen número de interacciones por enlace de hidrógeno en estos compuestos, lo cual contribuye a su estabilización.

Otra posibilidad de desulfuración distinta a la que conduce a la formación de S_8 o sulfato tras la oxidación del azufre es la que se da en el complejo $[\text{Ni}(\text{PzAm4DH})(\text{NCS})] \cdot \text{EtOH}$, donde la desulfuración de la tiosemicarbazona no cambia el estado de oxidación del azufre, sino que conduce a la formación de tiocianato, que coordina al átomo de níquel a través del nitrógeno, quedando así el metal en un entorno plano-cuadrado.

En muchos ligandos y complejos, la presencia de interacciones de enlace de hidrógeno o π - π stacking de apilamiento molecular (interacciones supramoleculares) contribuye a la estabilización de los mismos.

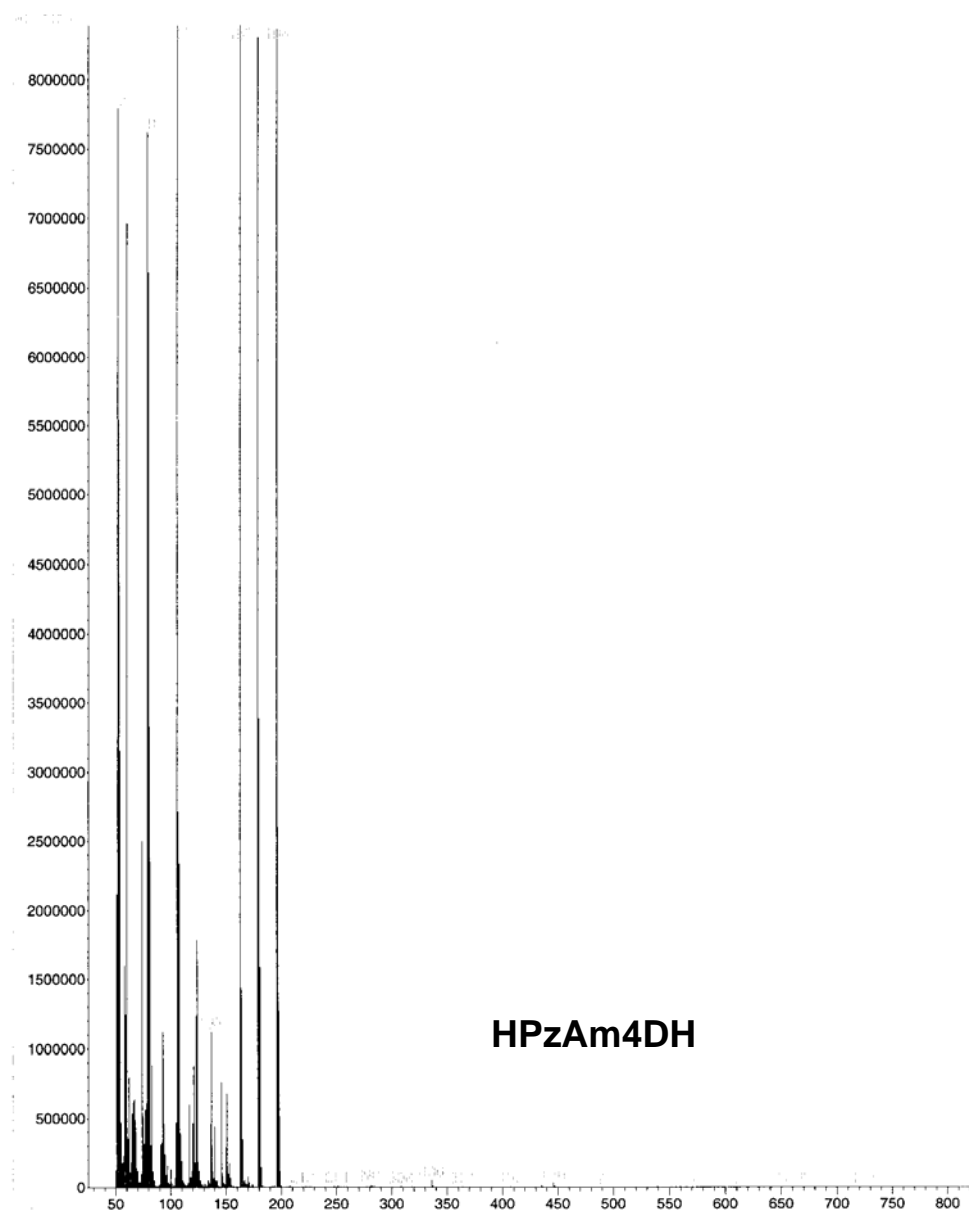
Anexo

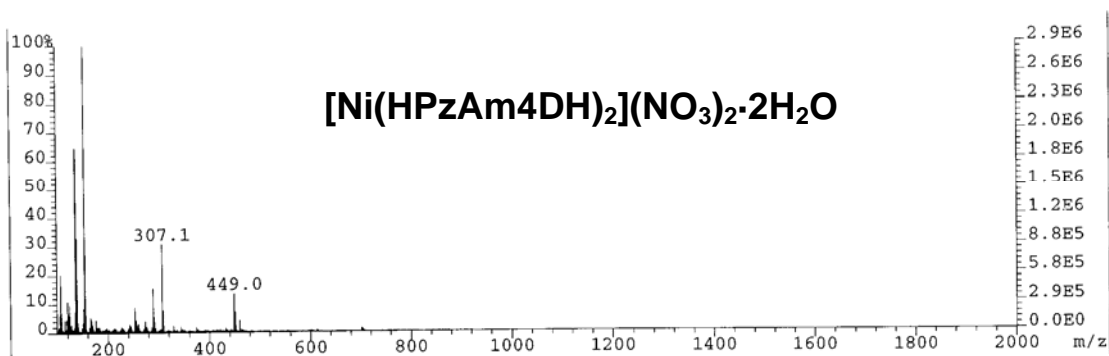
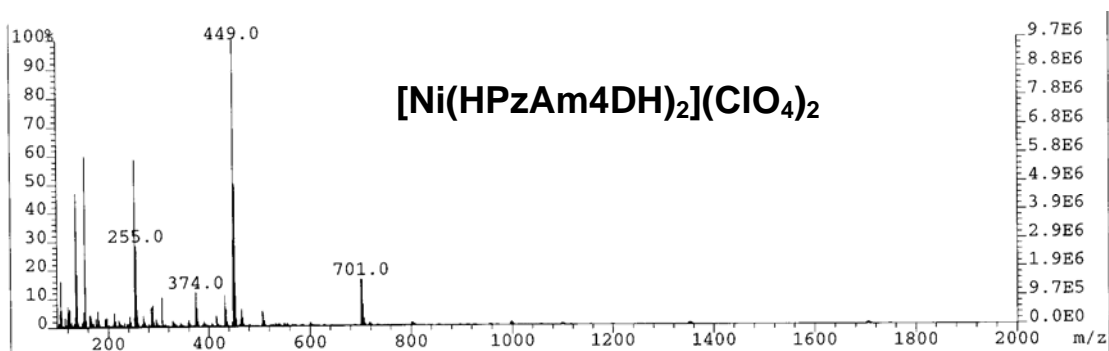
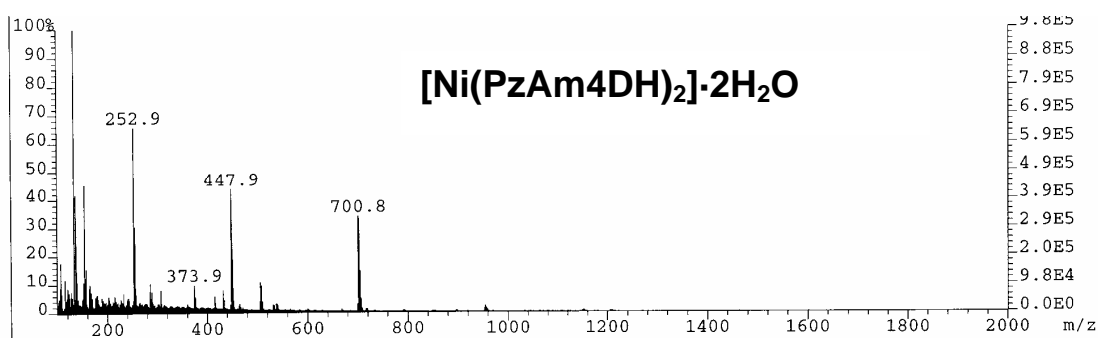
Anexo

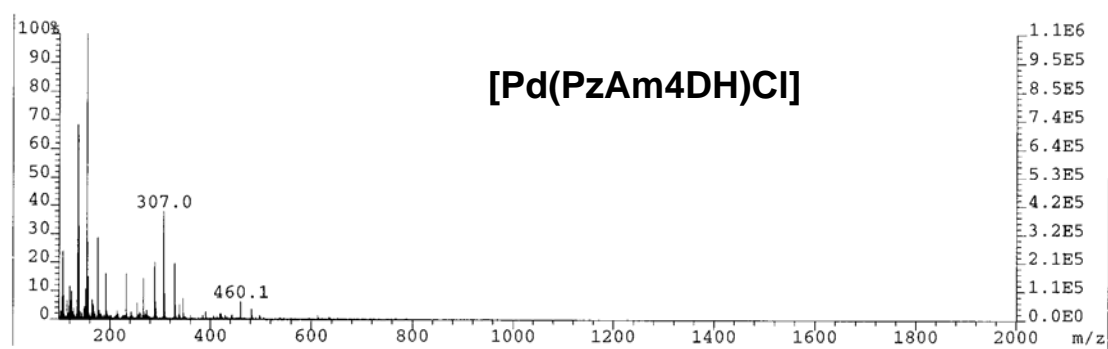
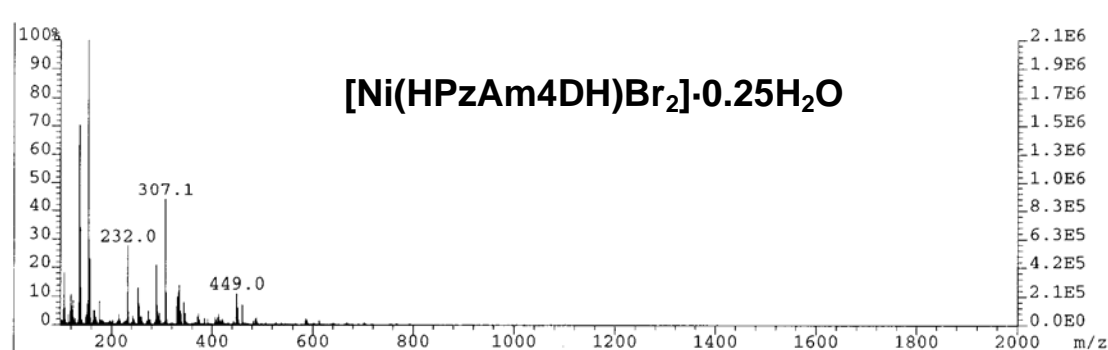
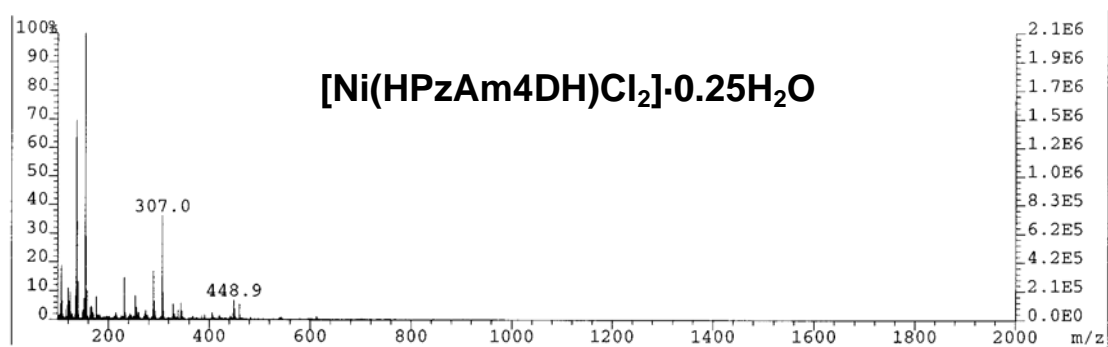
ÍNDICE

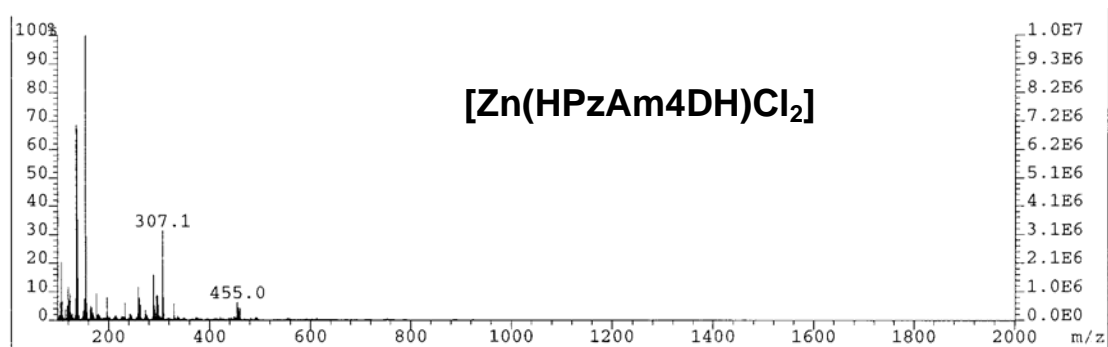
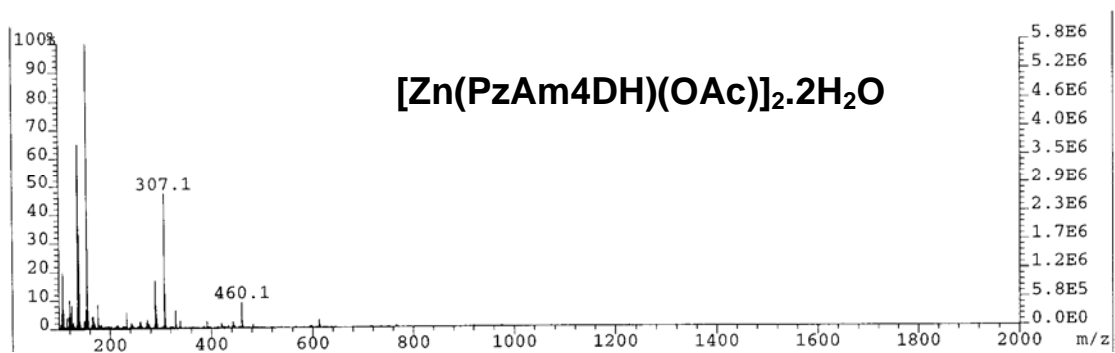
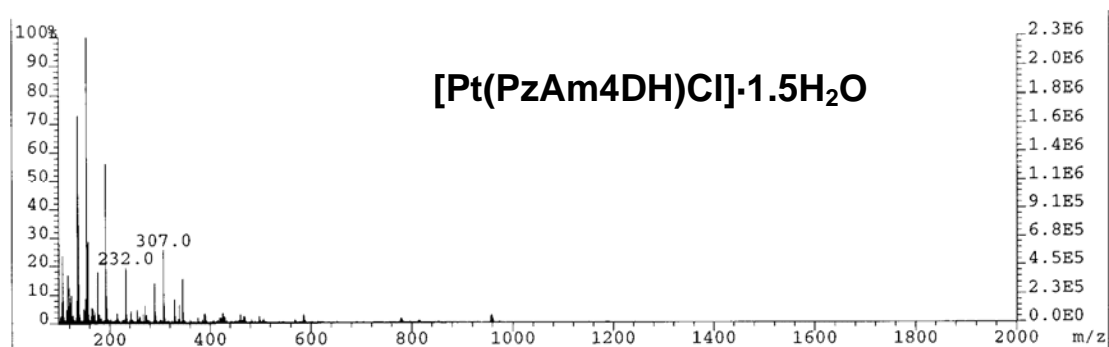
Espectros de masas	2
Análisis termogravimétrico	41
Espectros infrarrojos – IR medio	64
Espectros infrarrojos – IR lejano	125
Espectros electrónicos	182
Espectros de RMN de ^1H	200
Espectros de RMN de ^{13}C	242
Espectros de RMN COSY	281
Espectros de RMN HMQC	288
Espectros de RMN HMBC	297
Espectros de RMN de ^{195}Pt	306
Espectros de RMN de ^{113}Cd	308
Espectros de RMN de ^{199}Hg	321
Espectros de absorción UV-Vis en disolución	324
Espectros de emisión de los compuestos luminiscentes	353

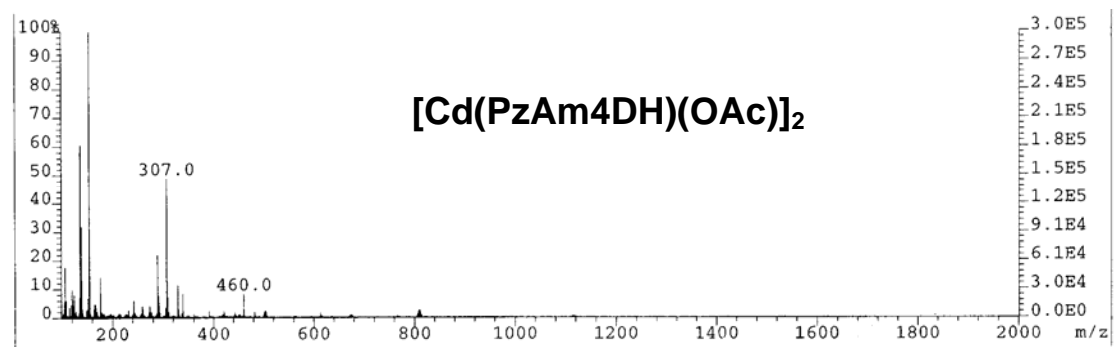
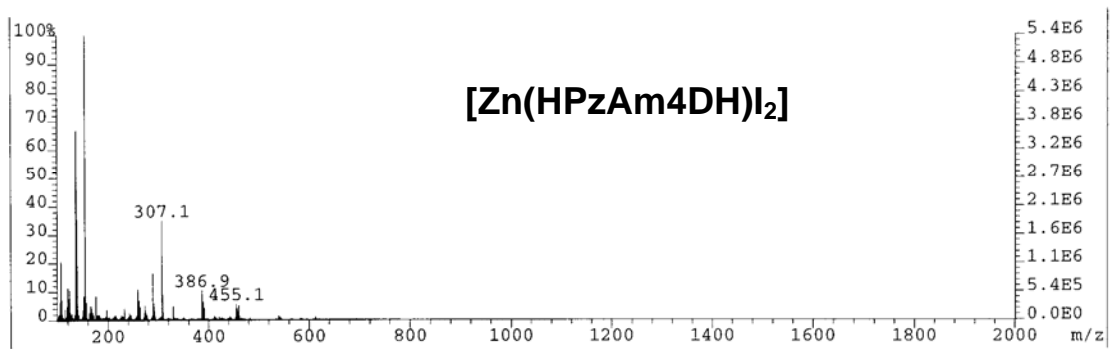
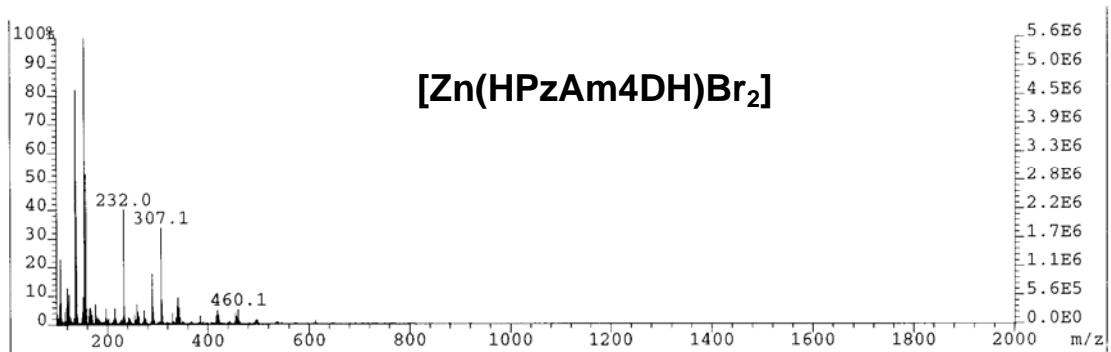
Espectros de masas

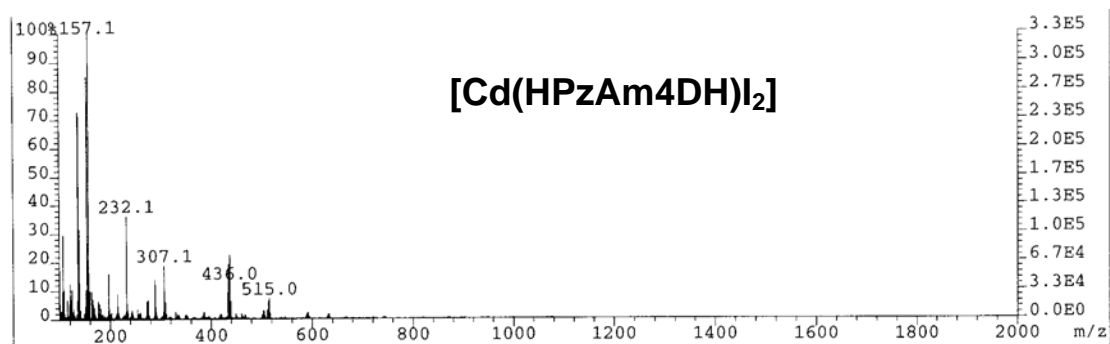
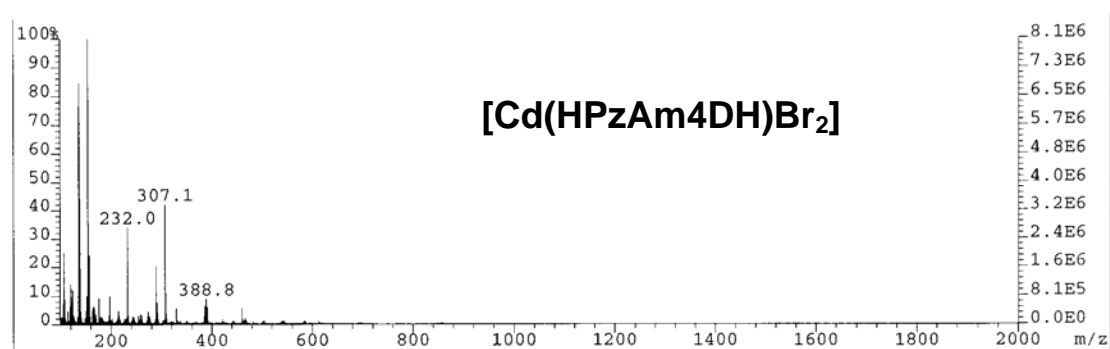
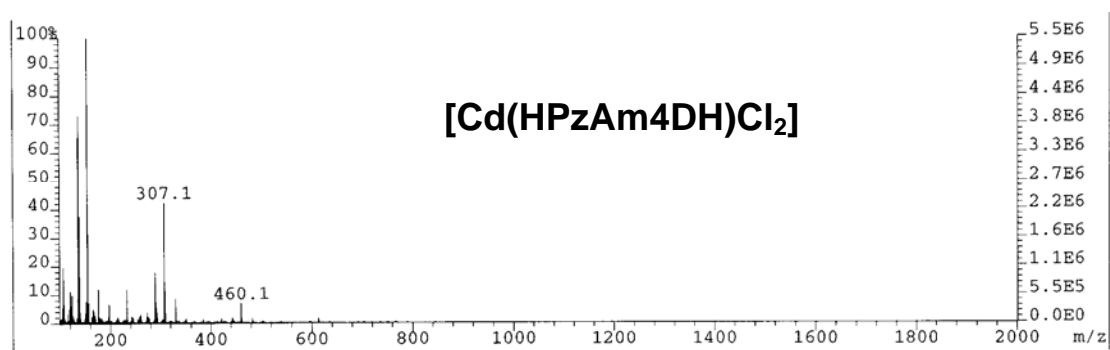


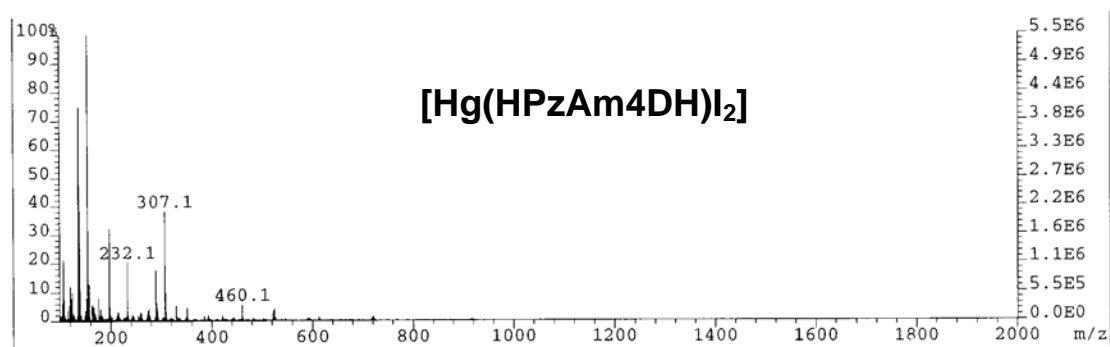
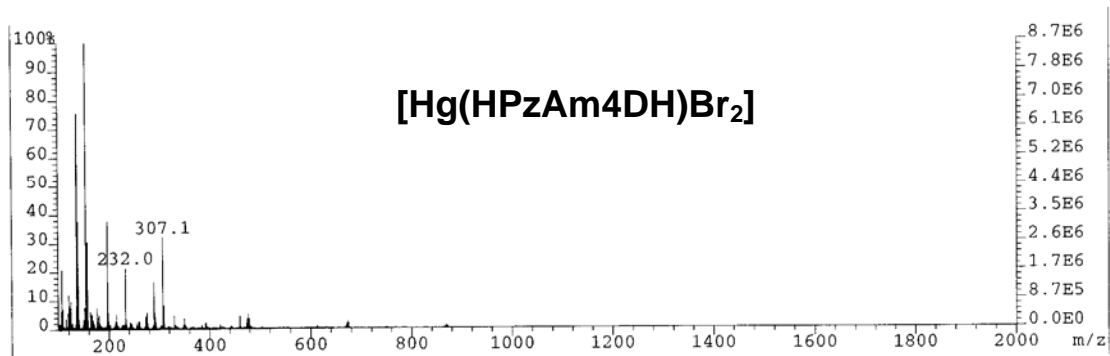
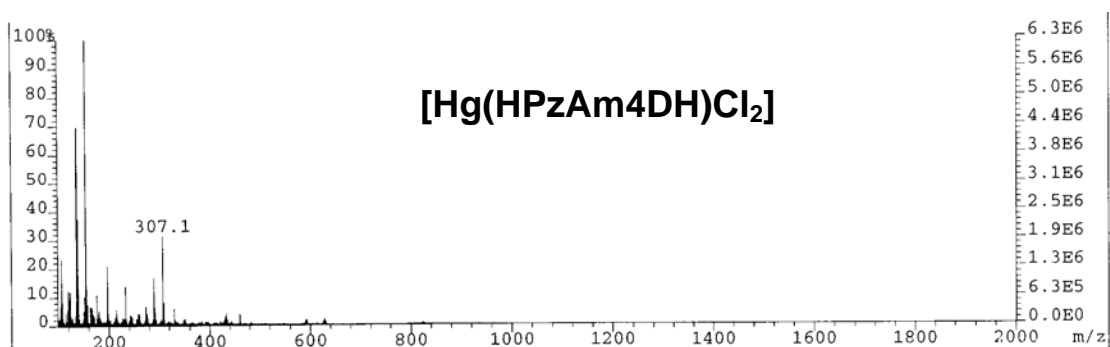


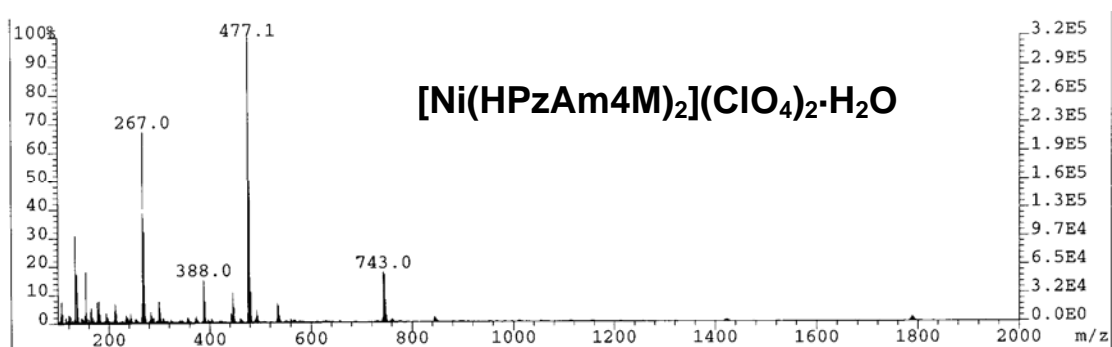
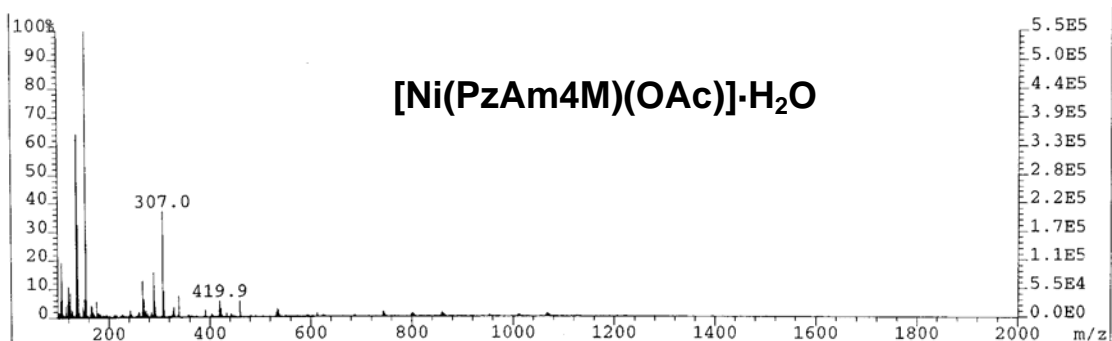
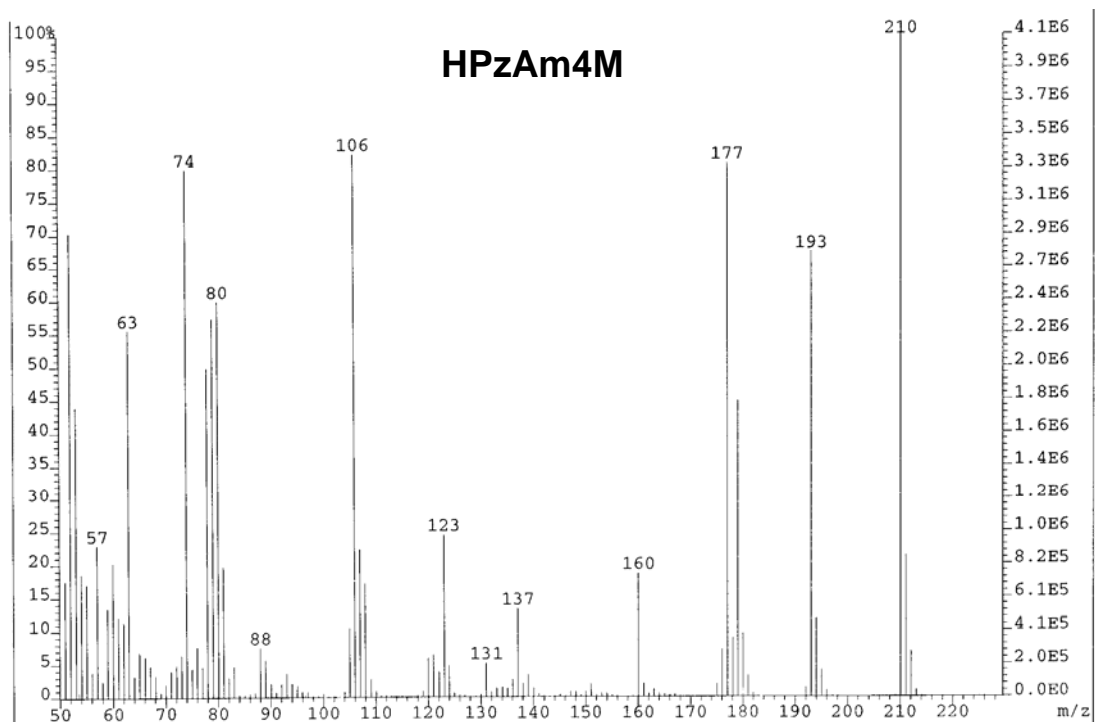


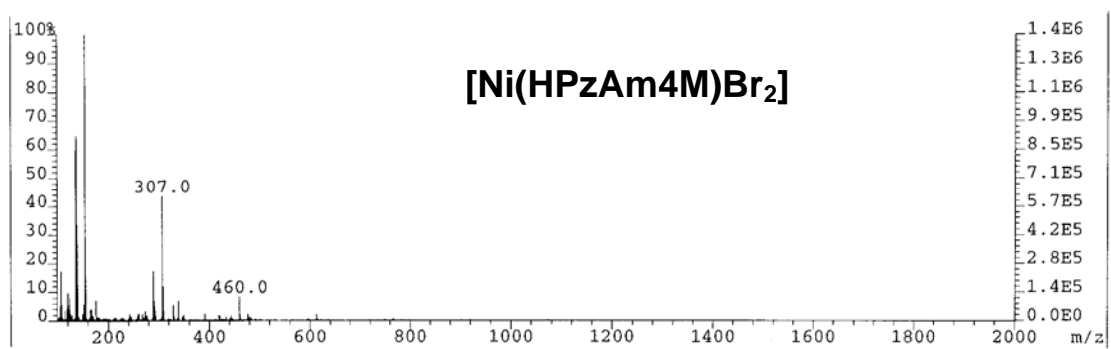
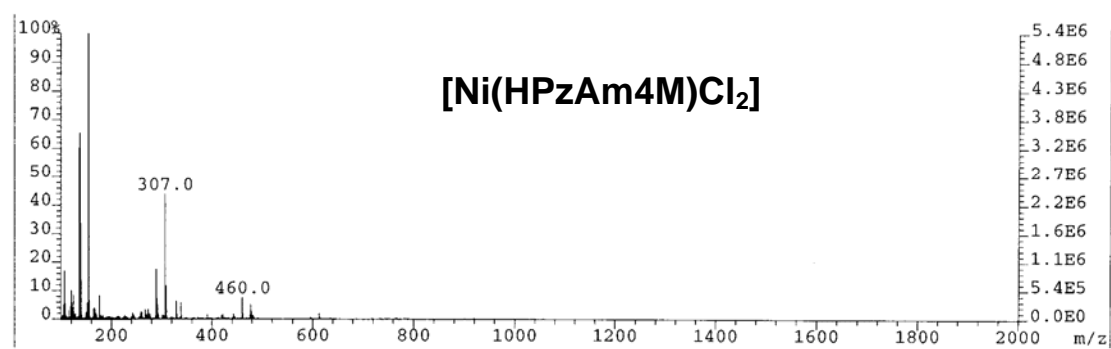
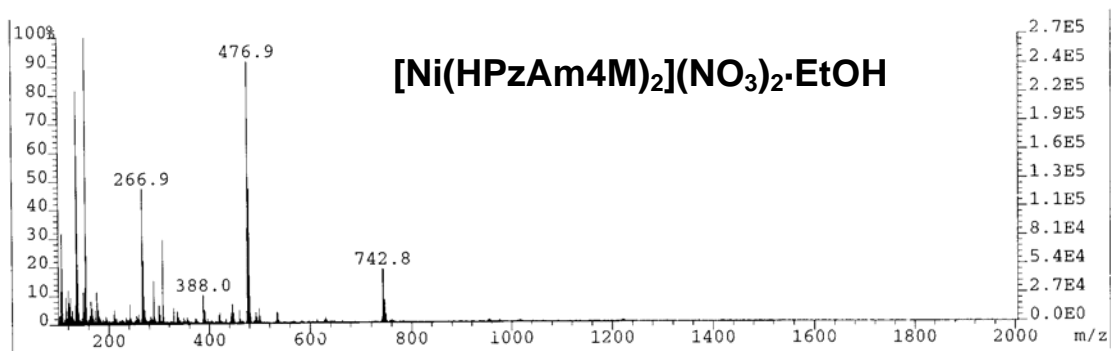


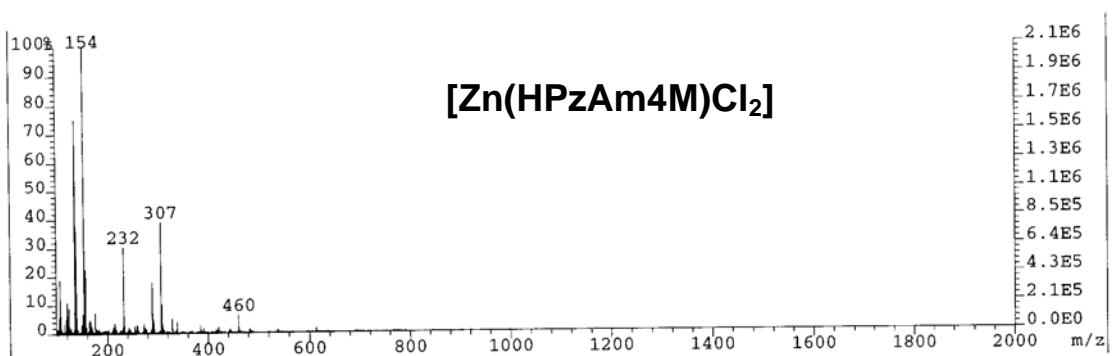
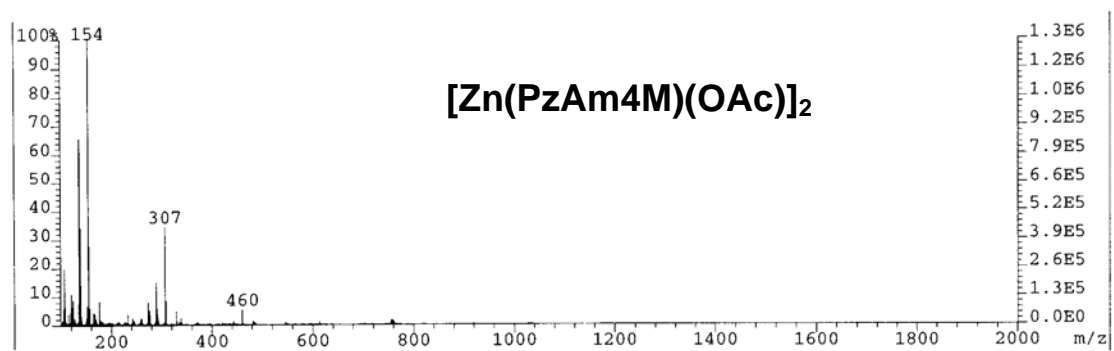
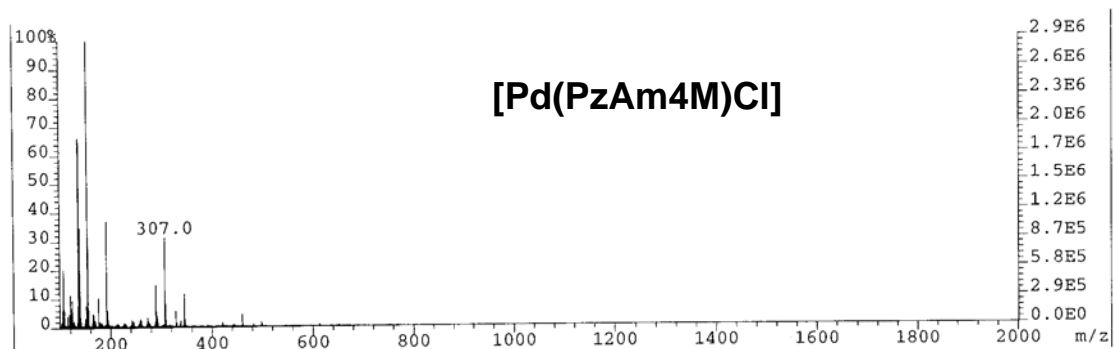


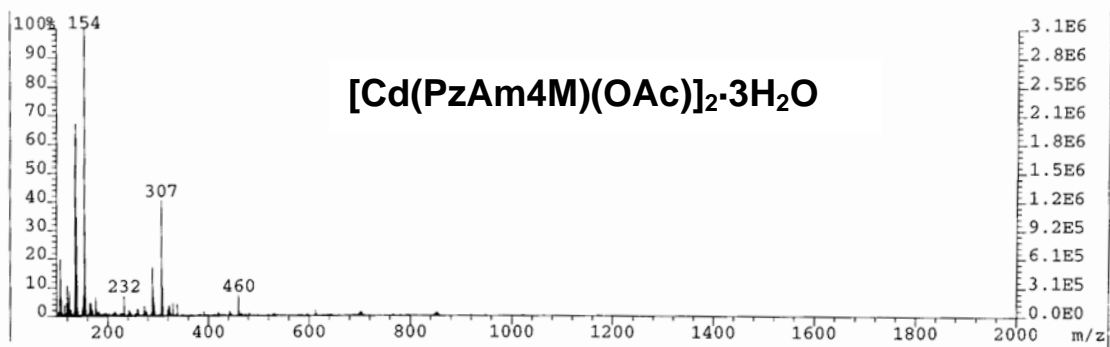
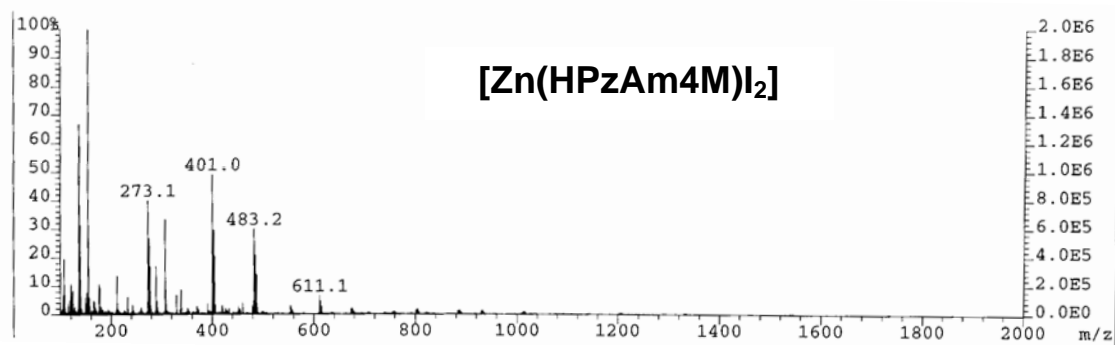
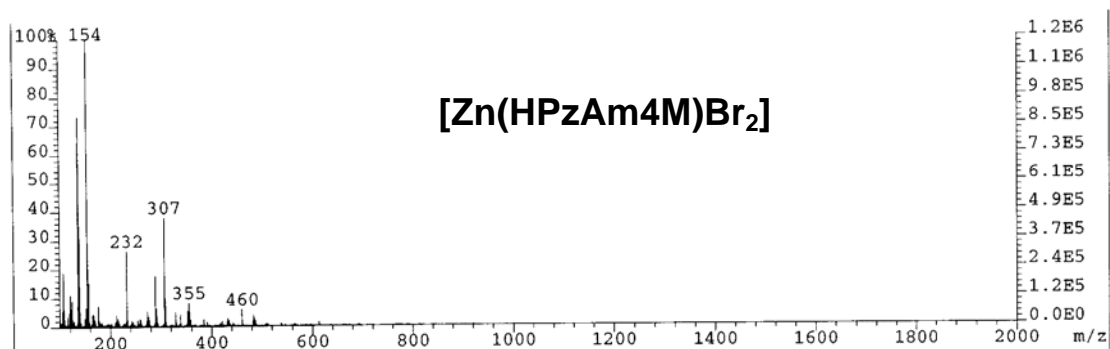


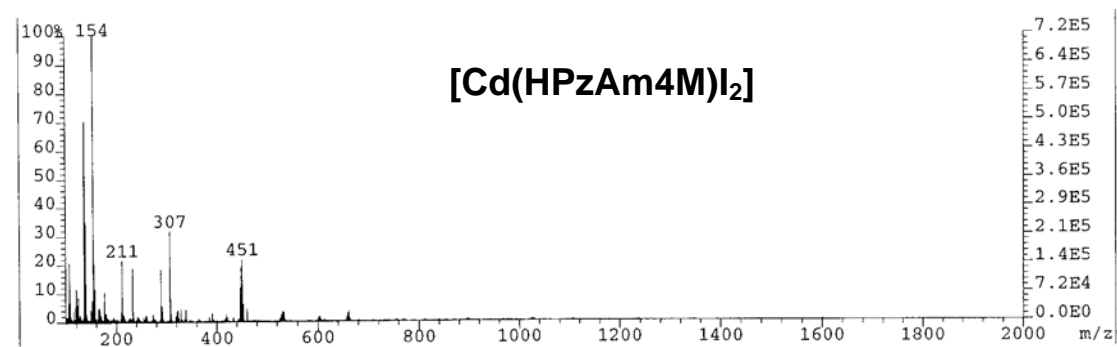
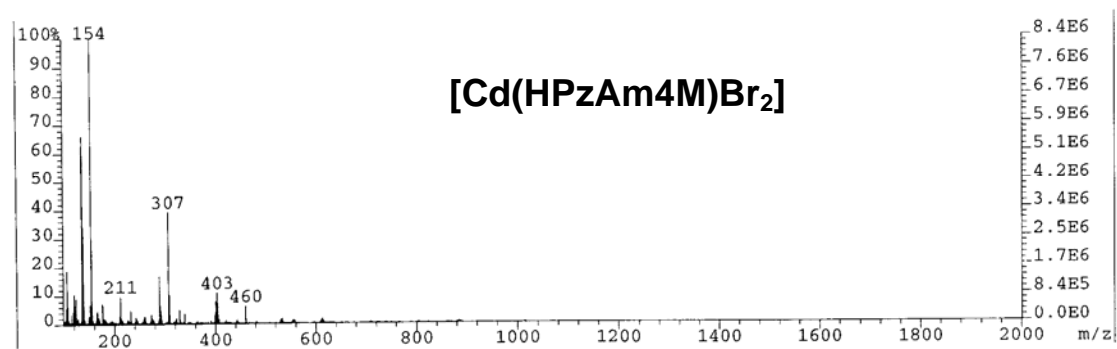
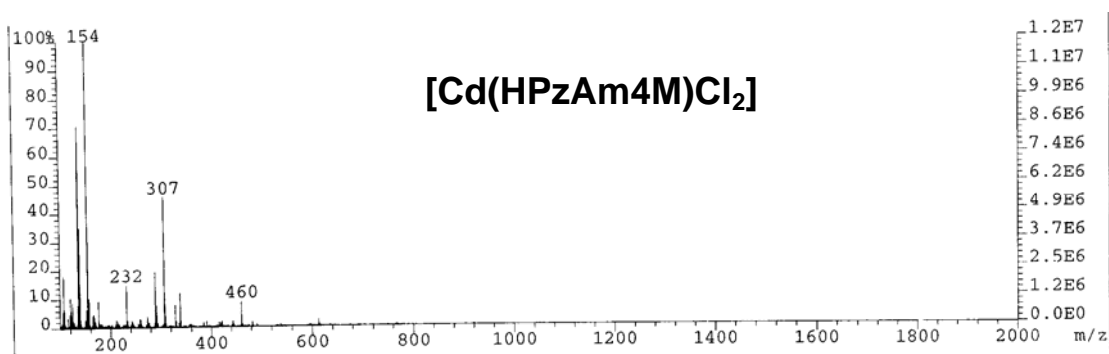


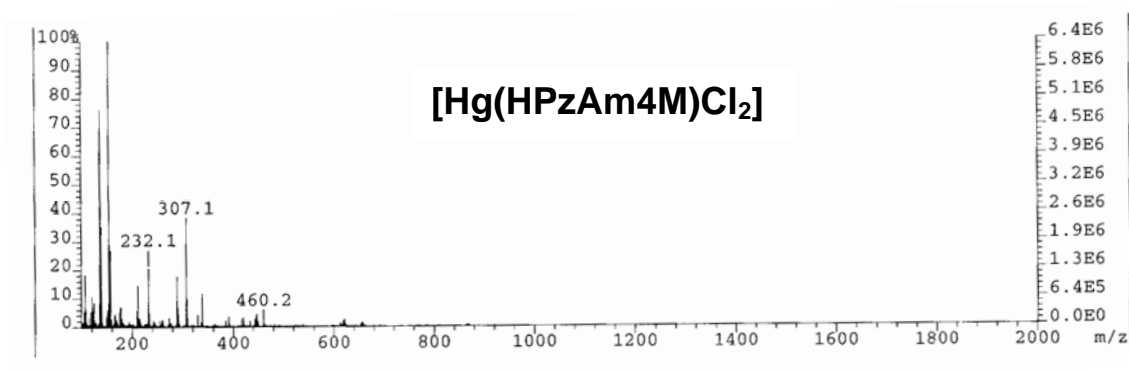


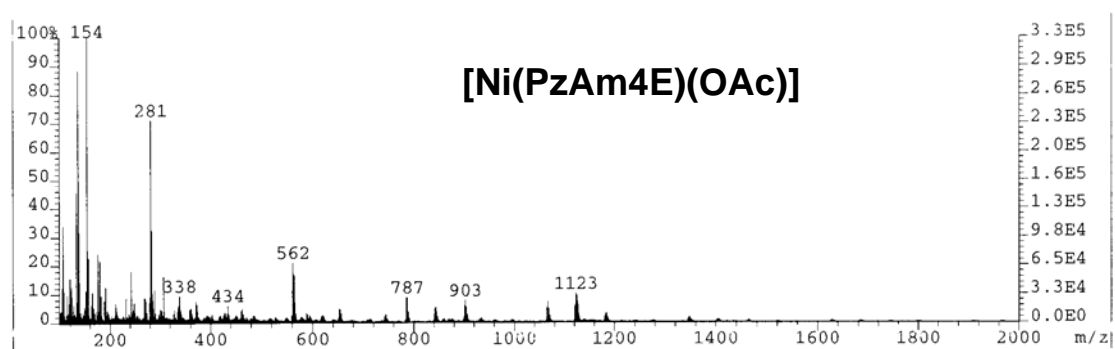
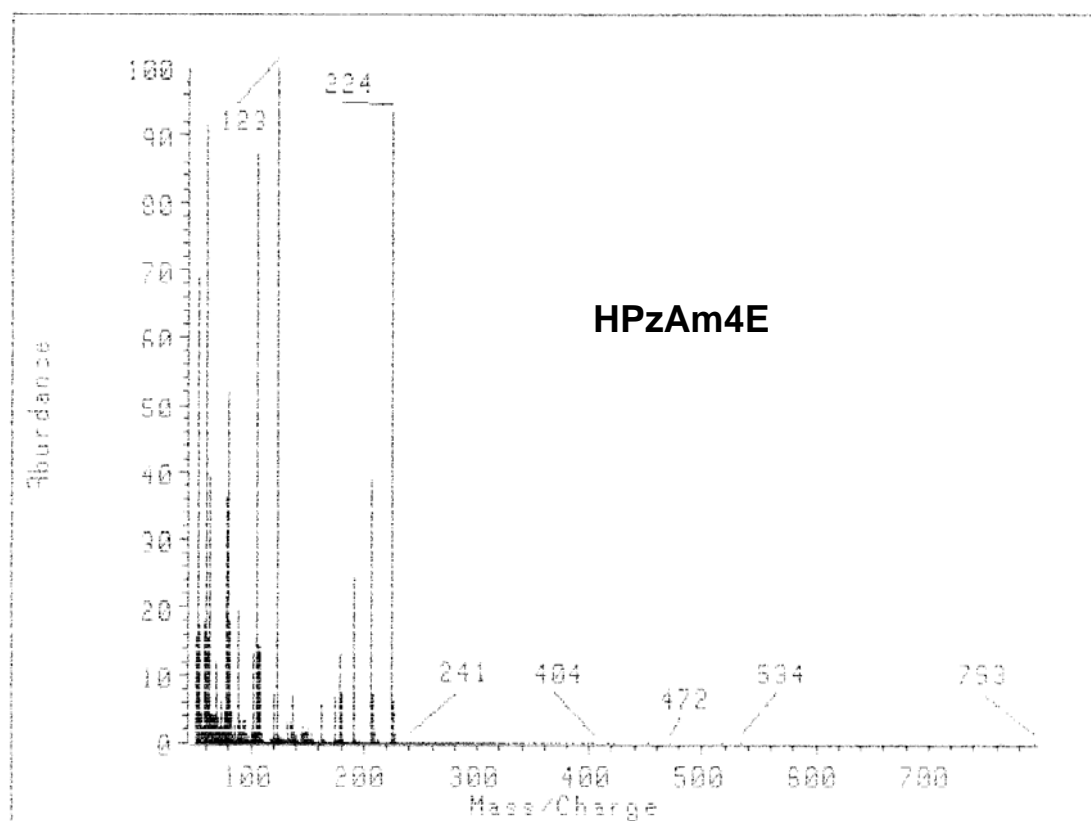


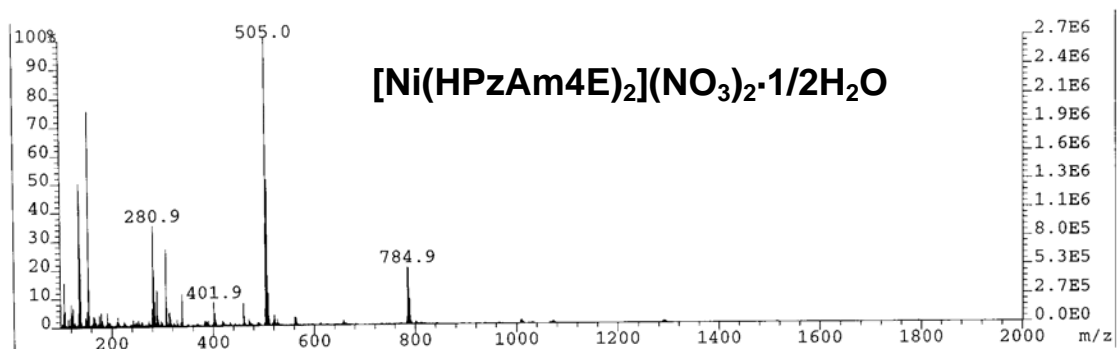
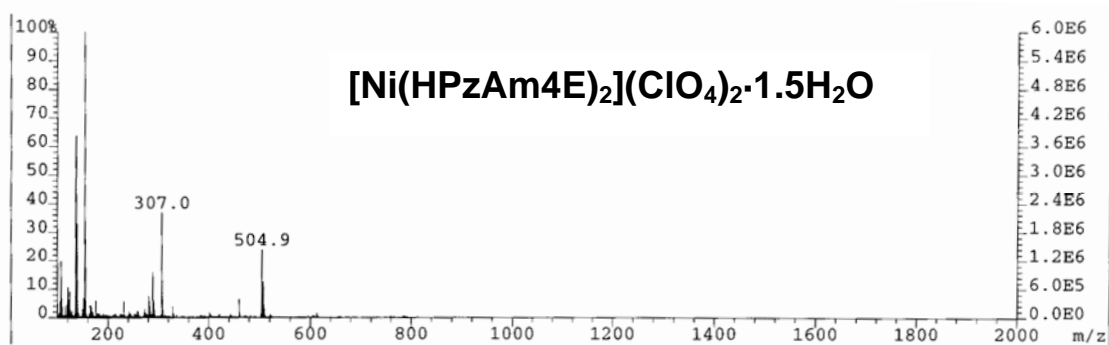
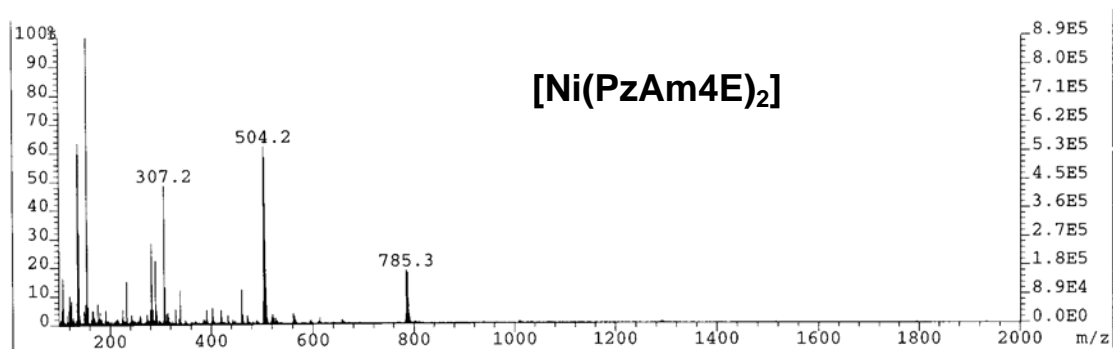


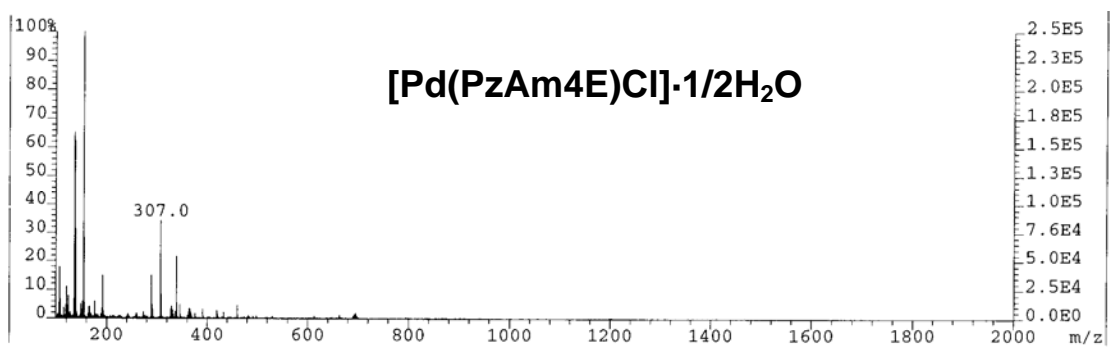
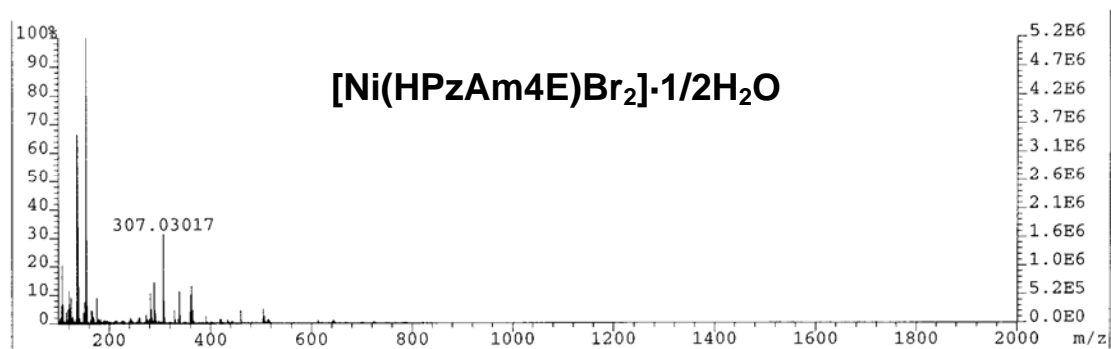
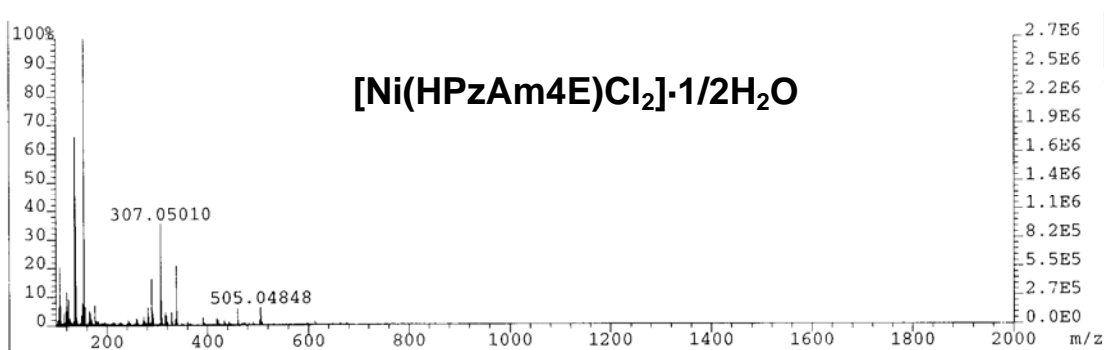


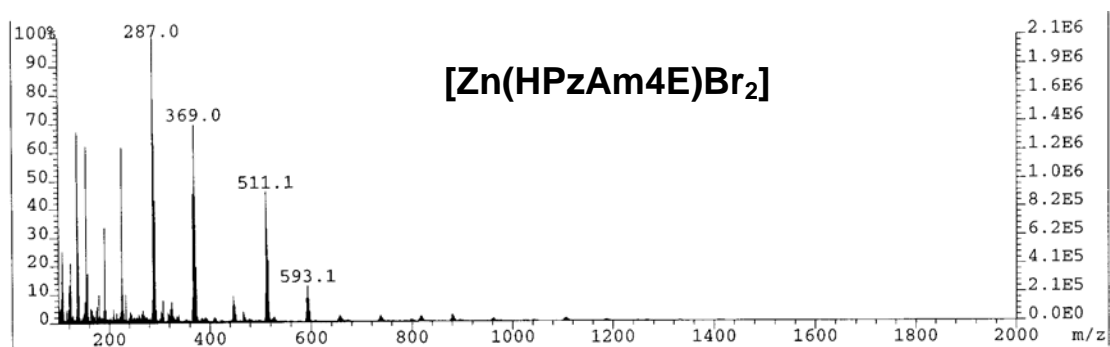
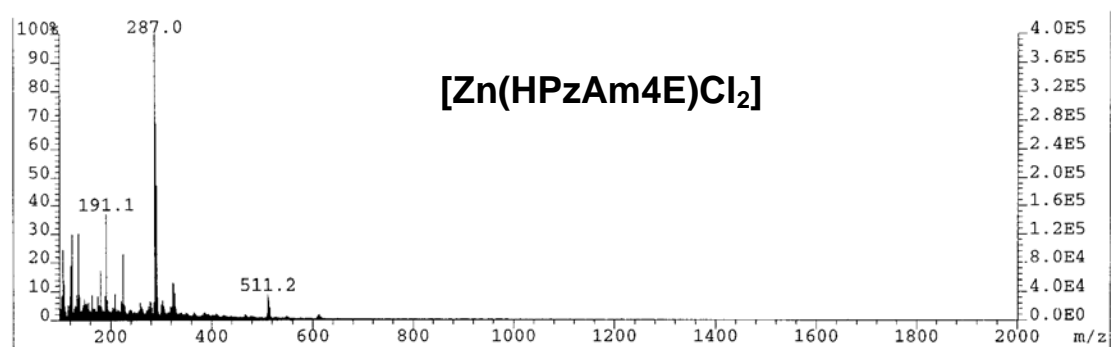
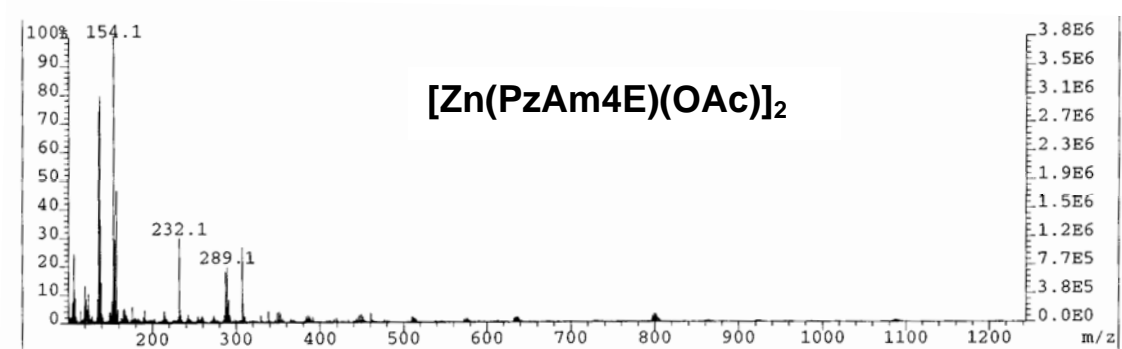


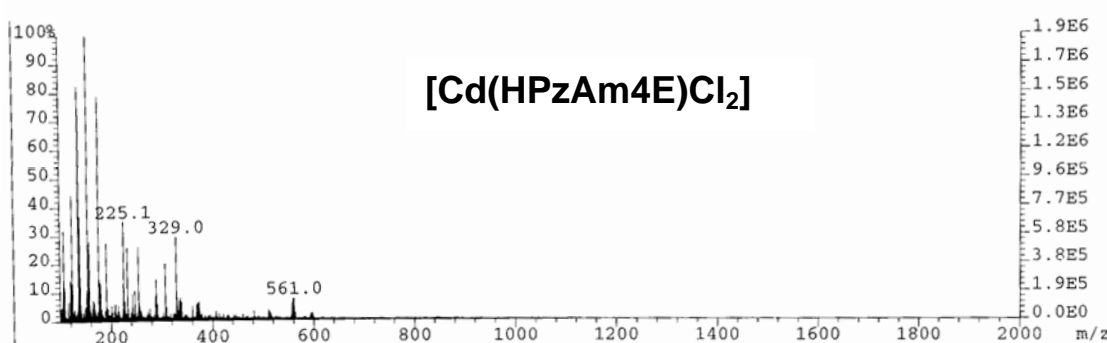
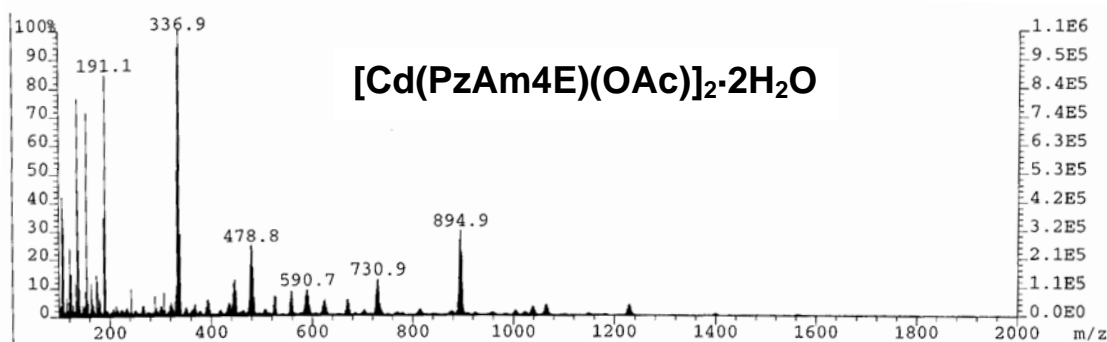
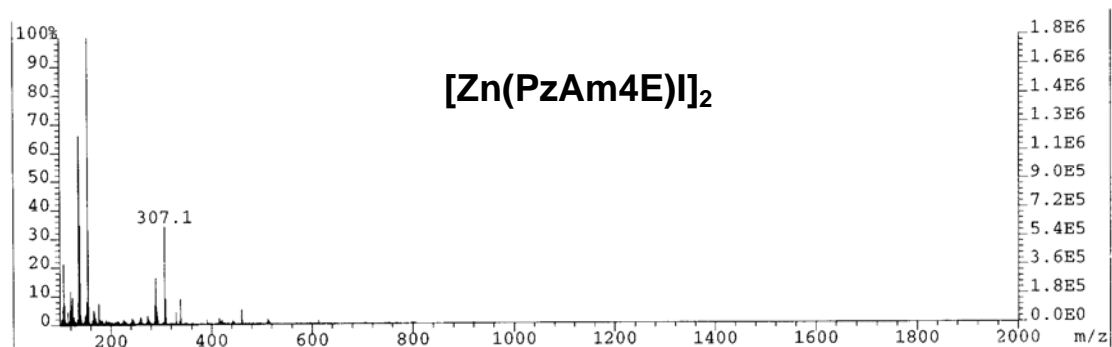


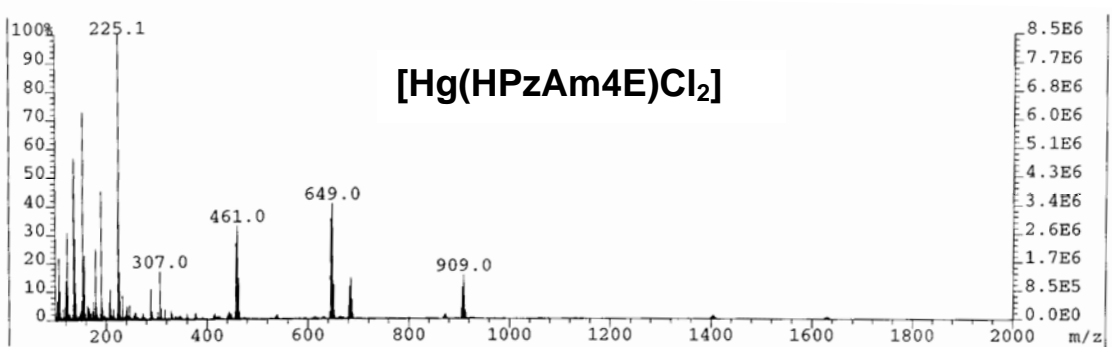
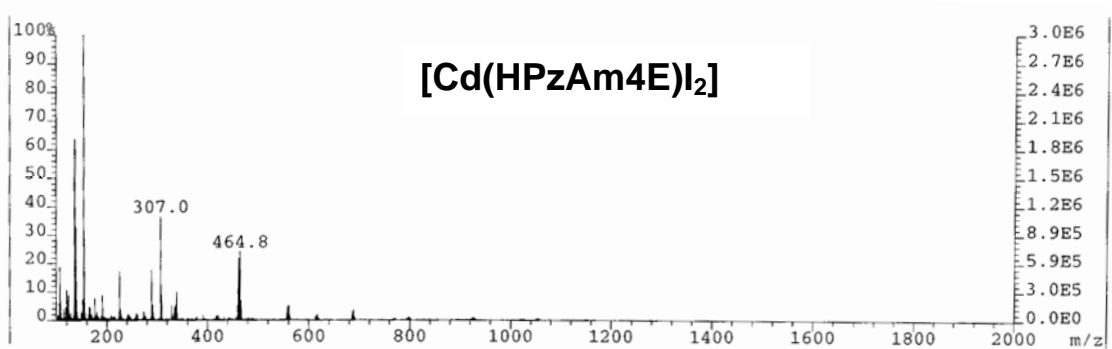
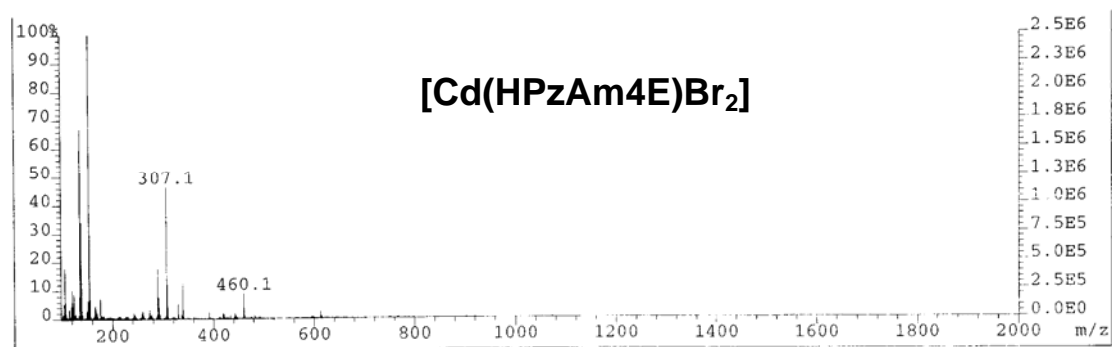


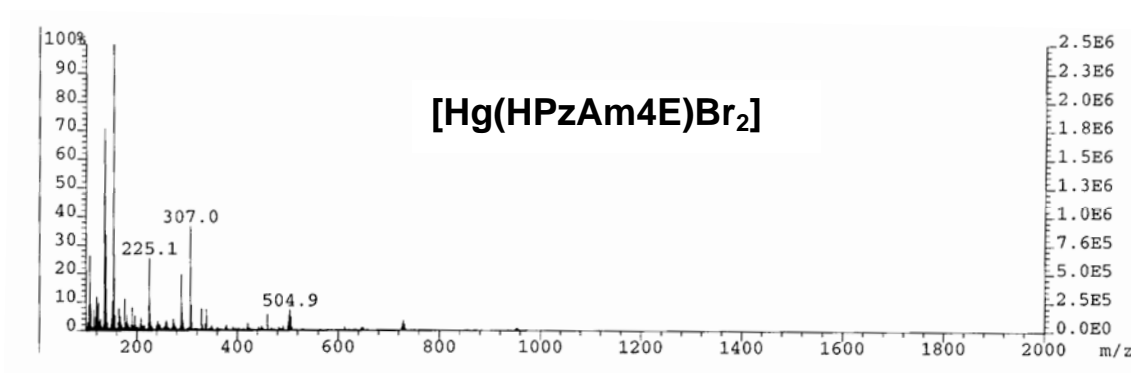


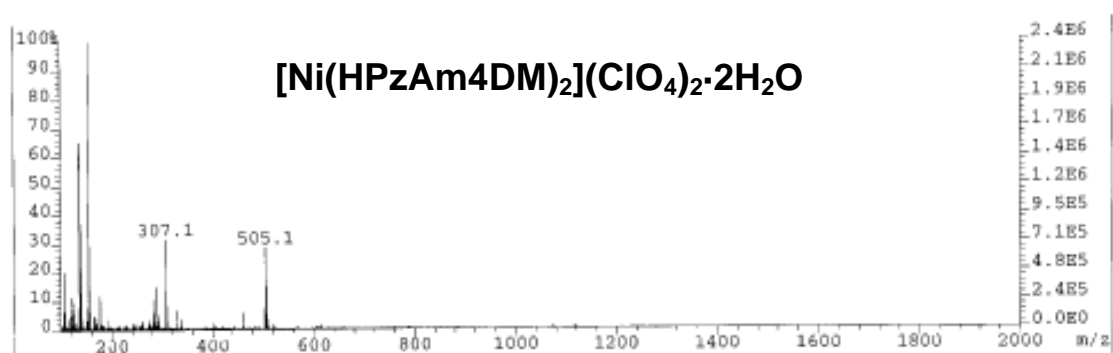
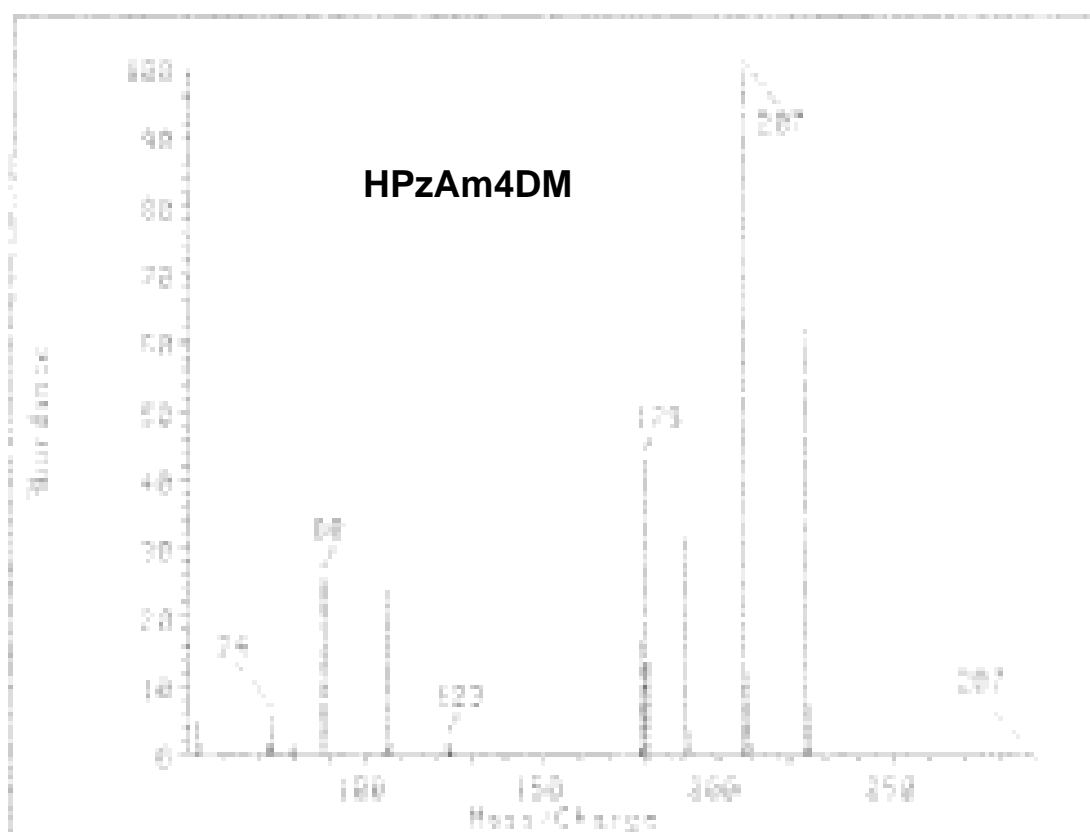


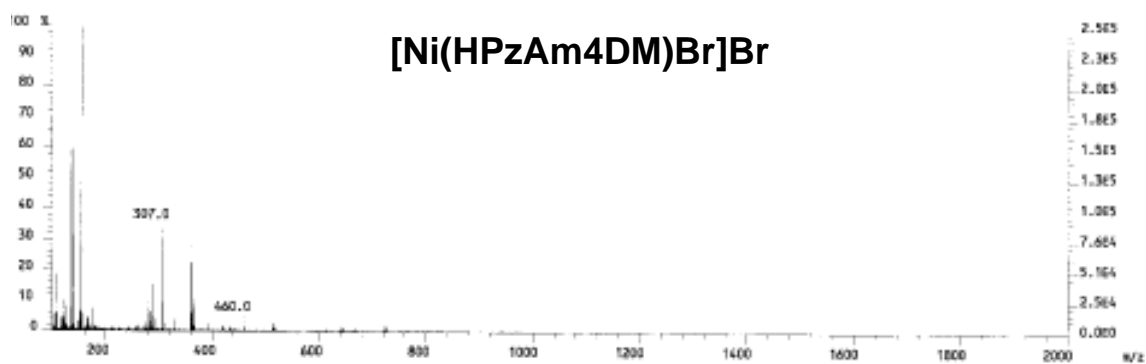
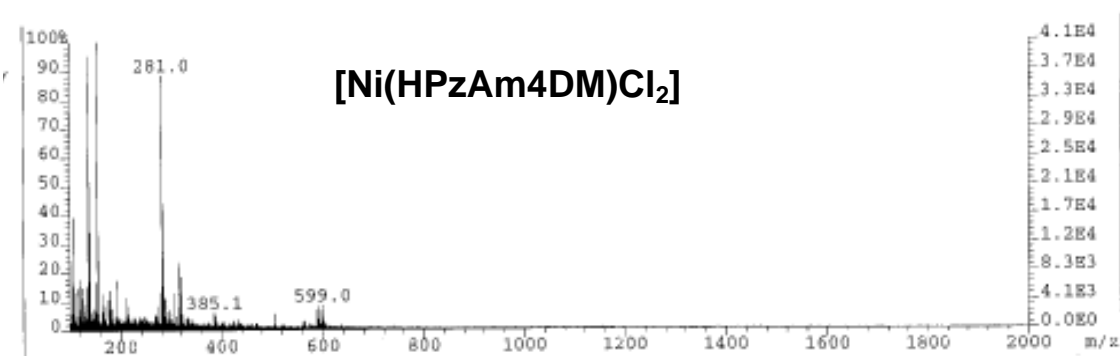
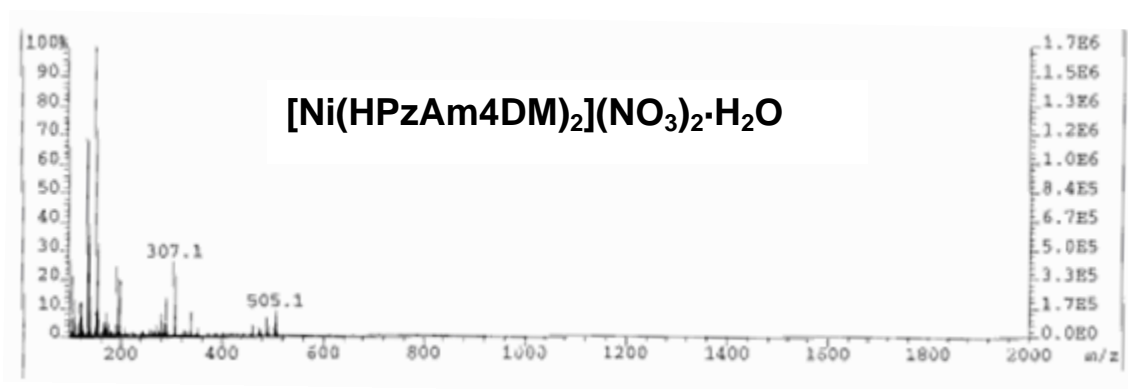


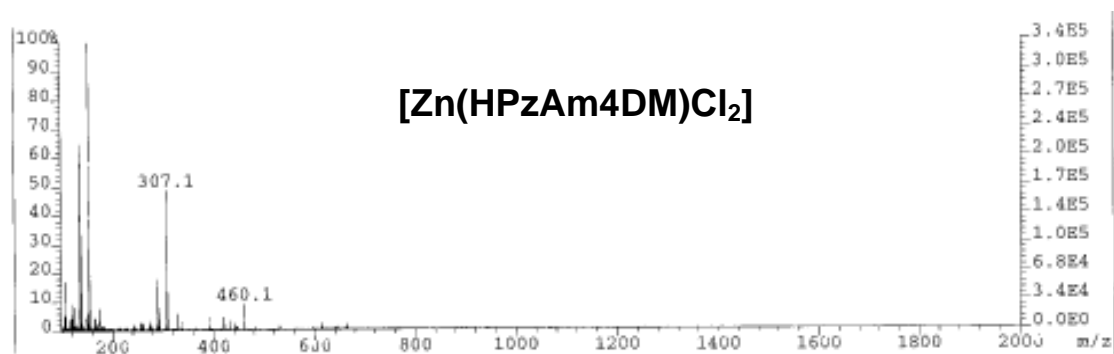
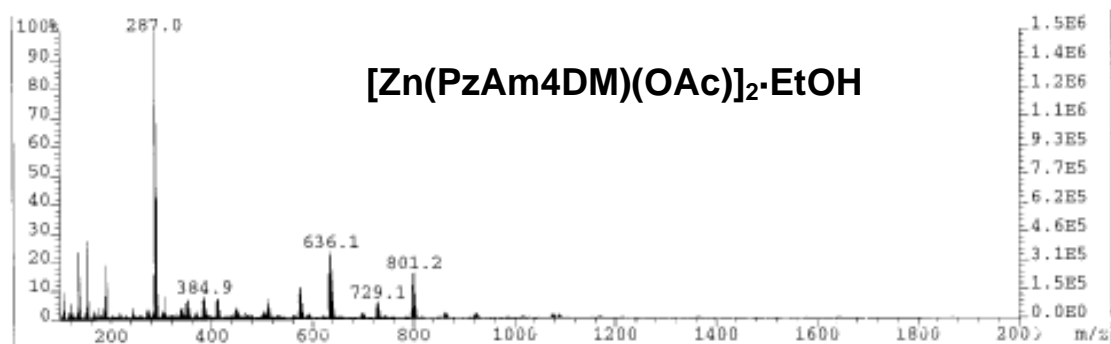
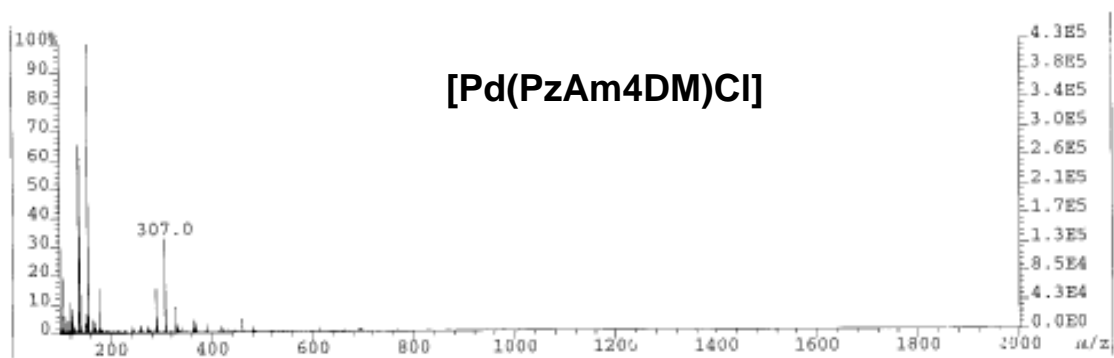


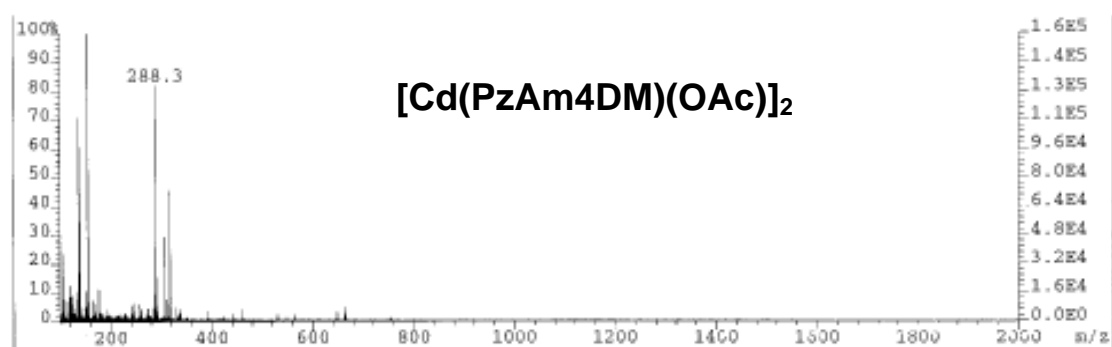
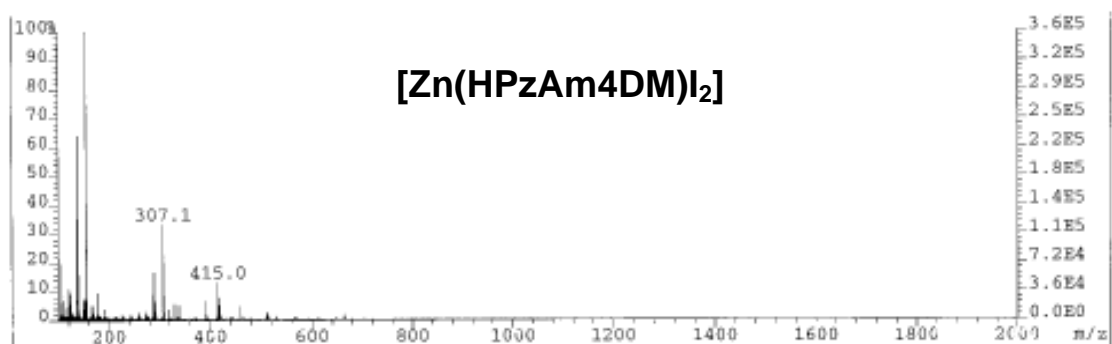
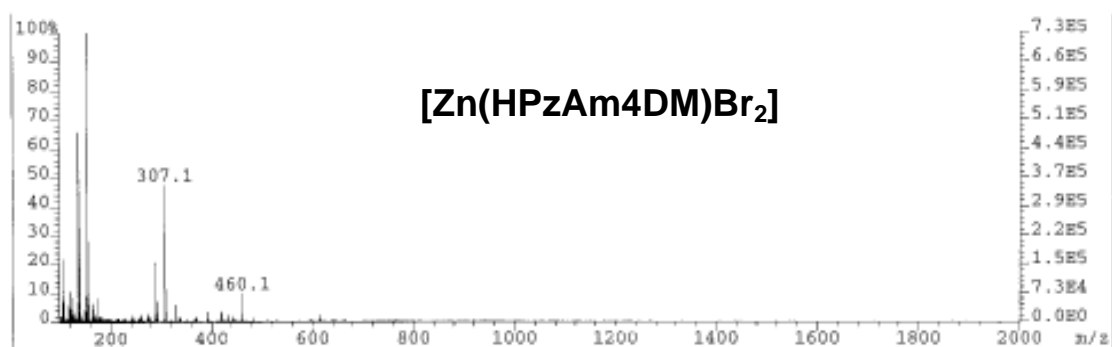


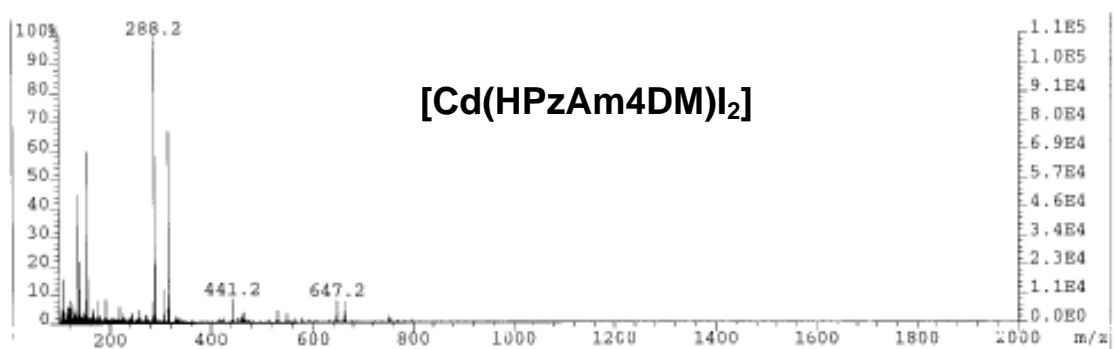
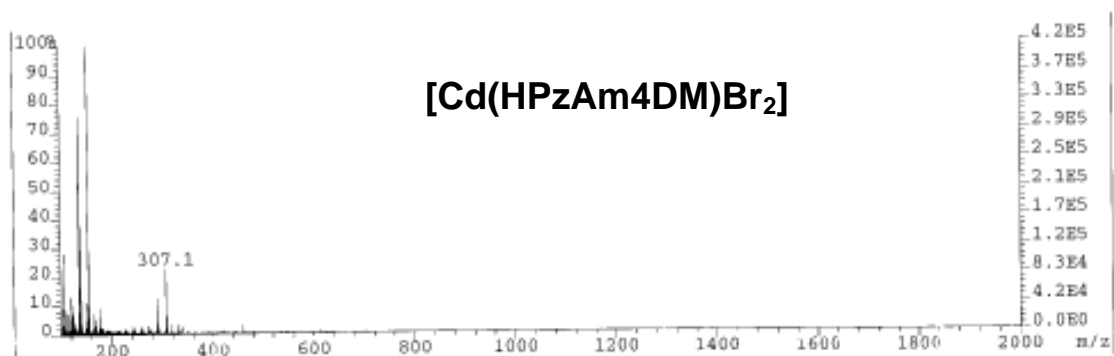
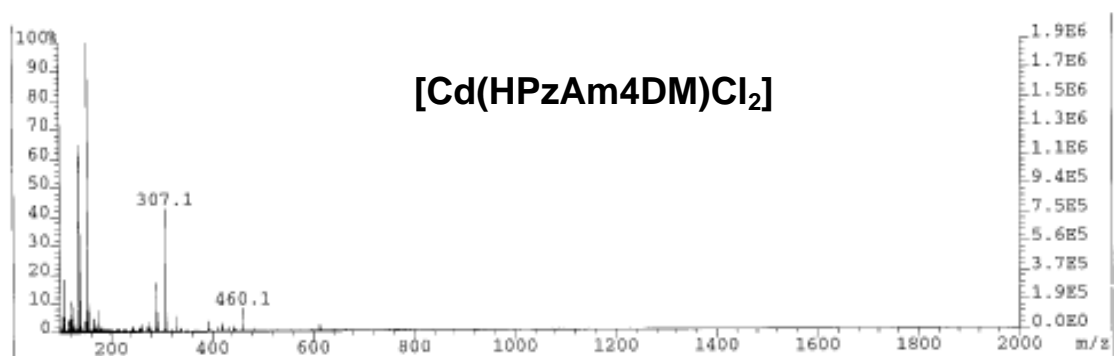


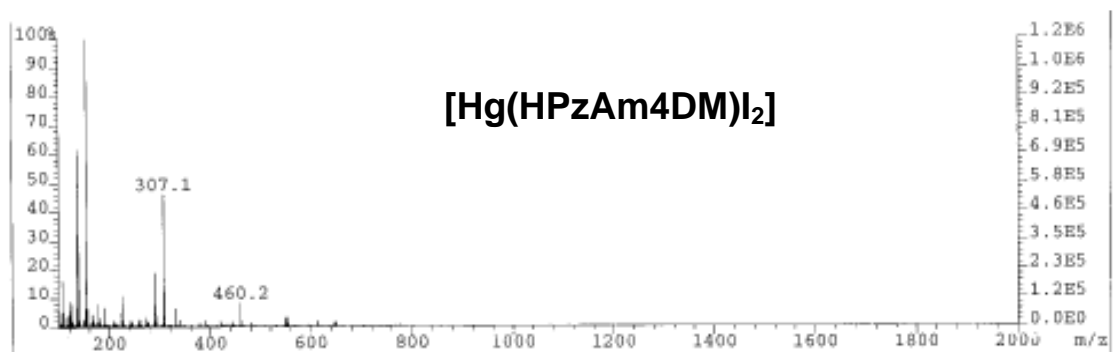
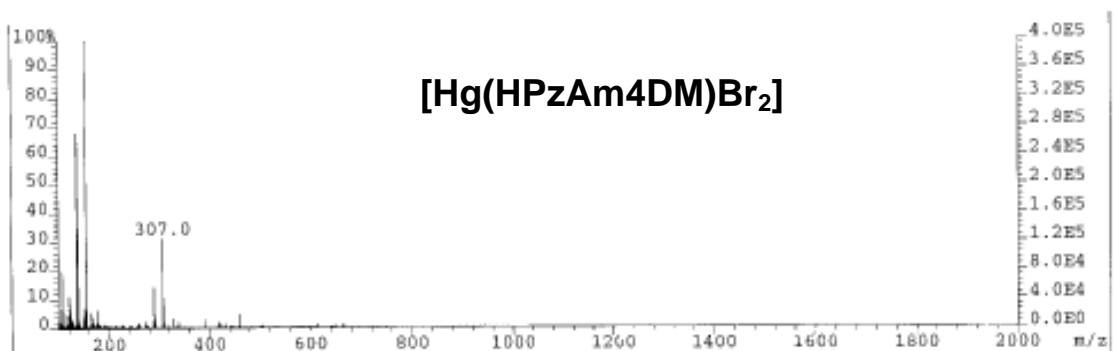
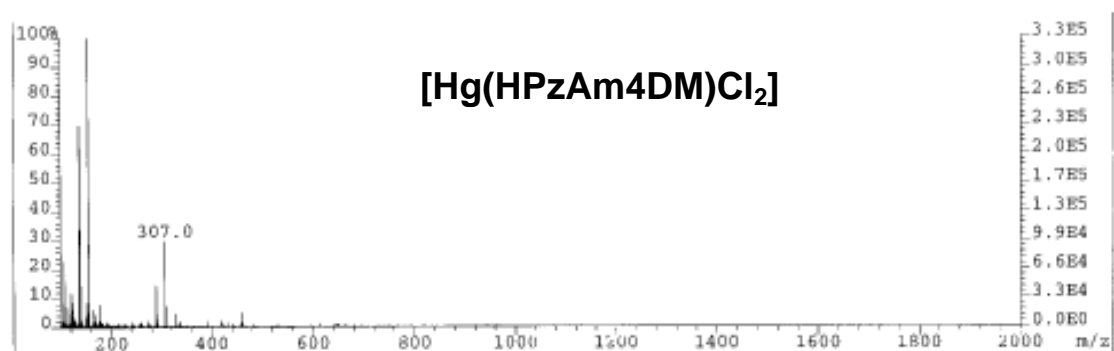


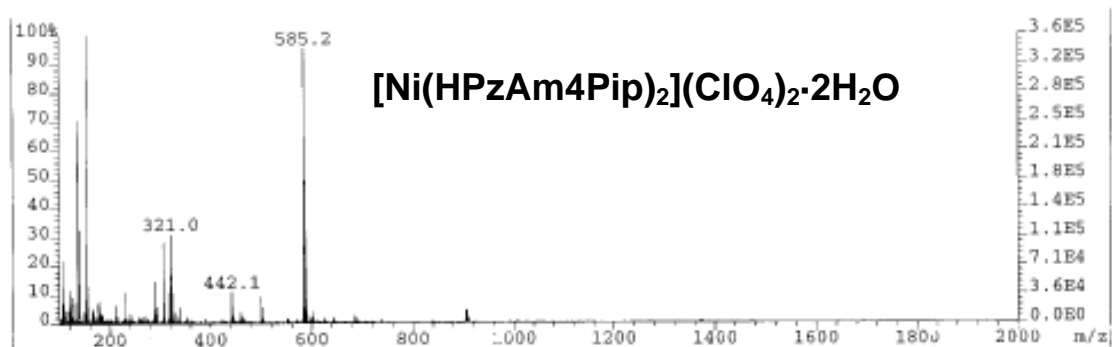
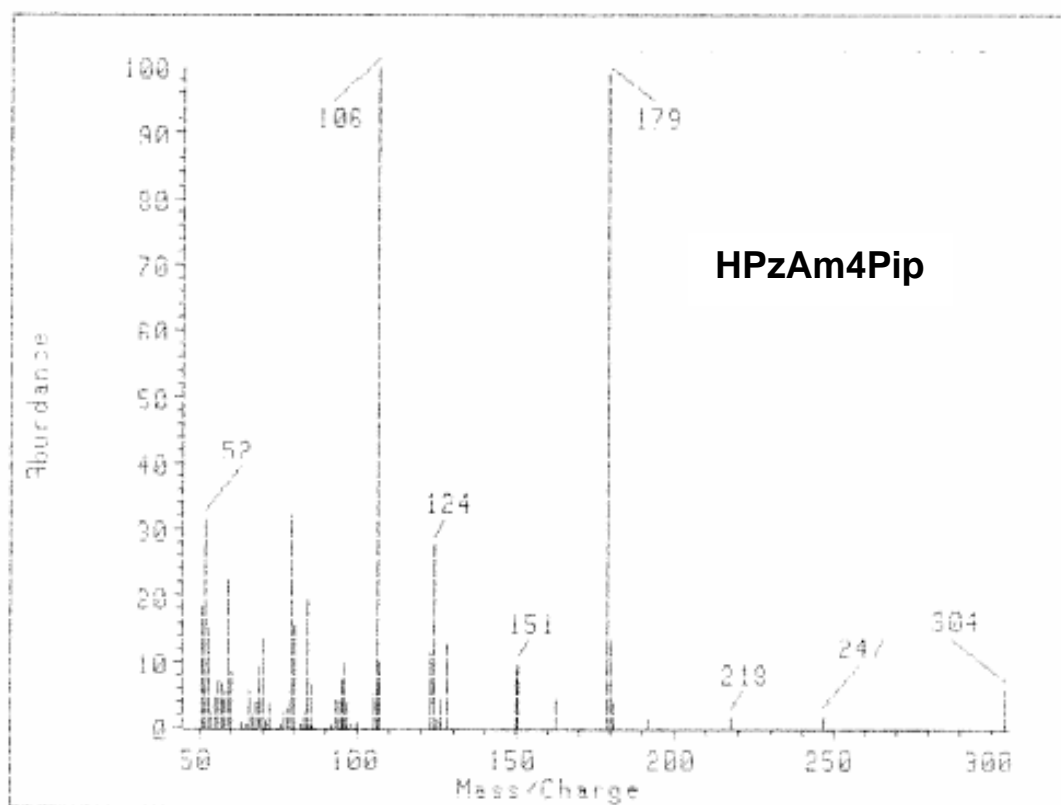


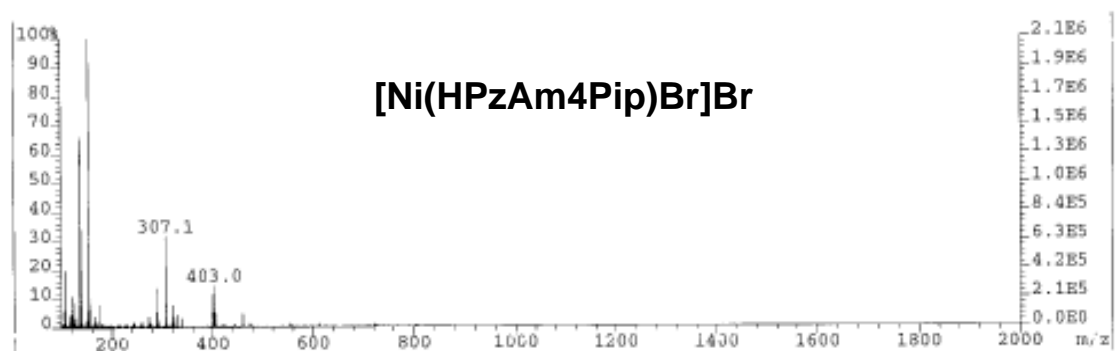
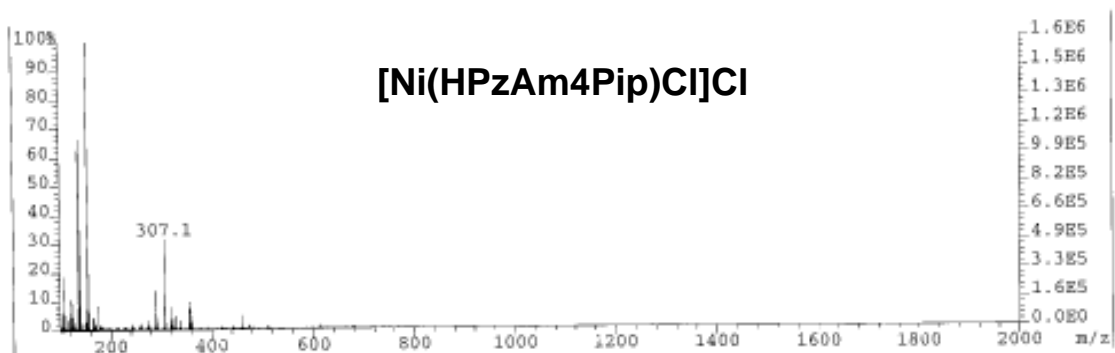
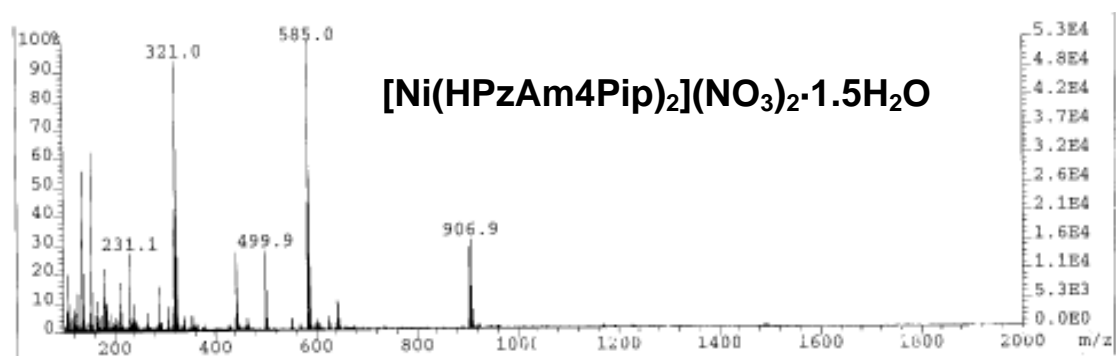


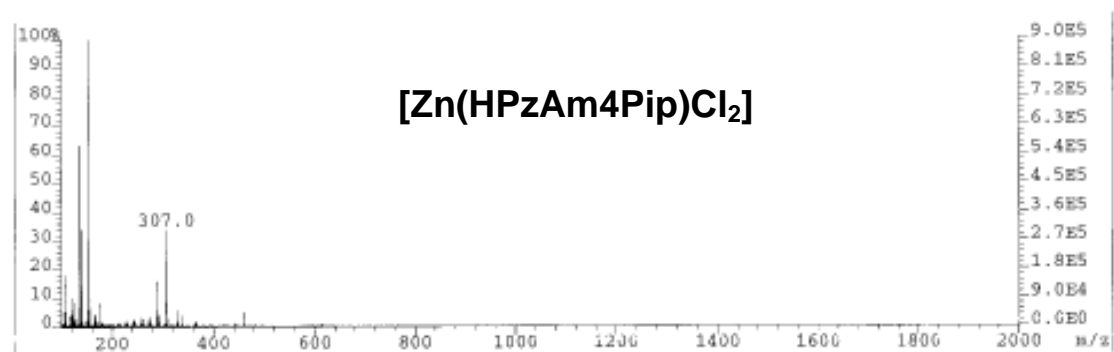
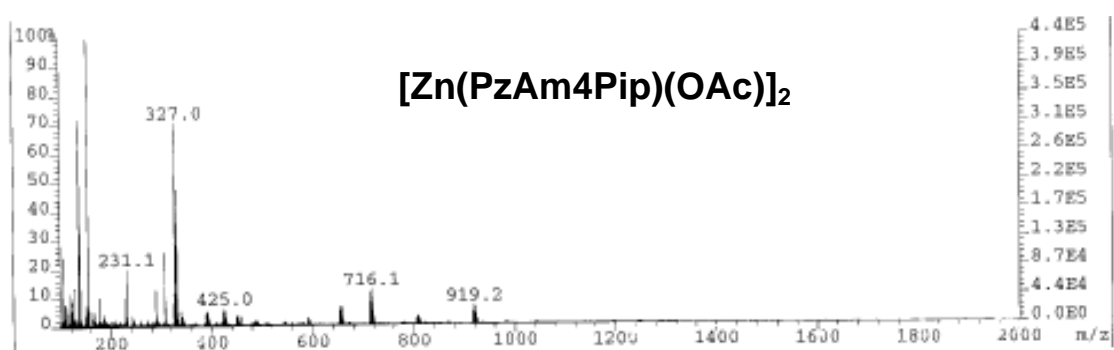
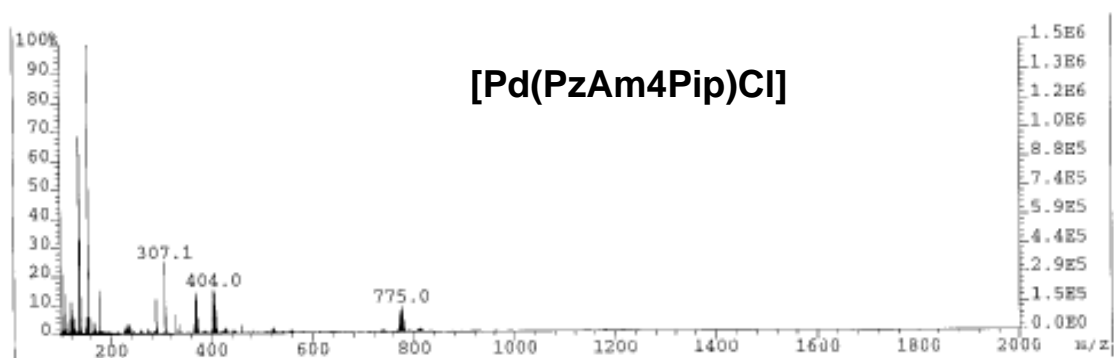


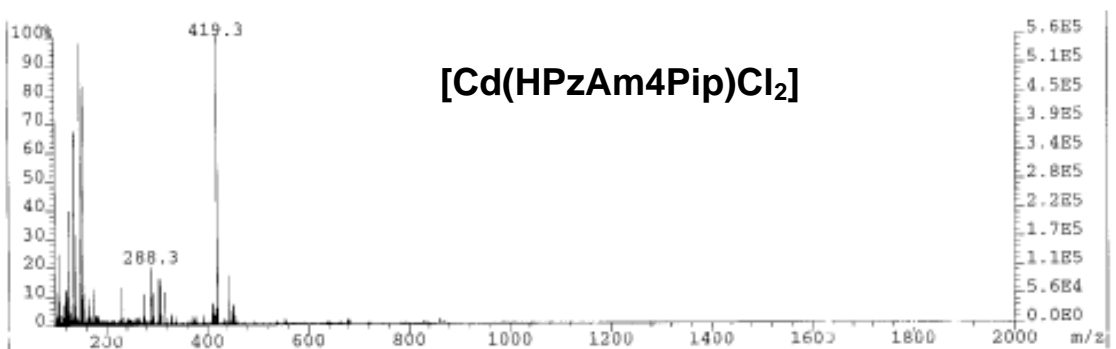
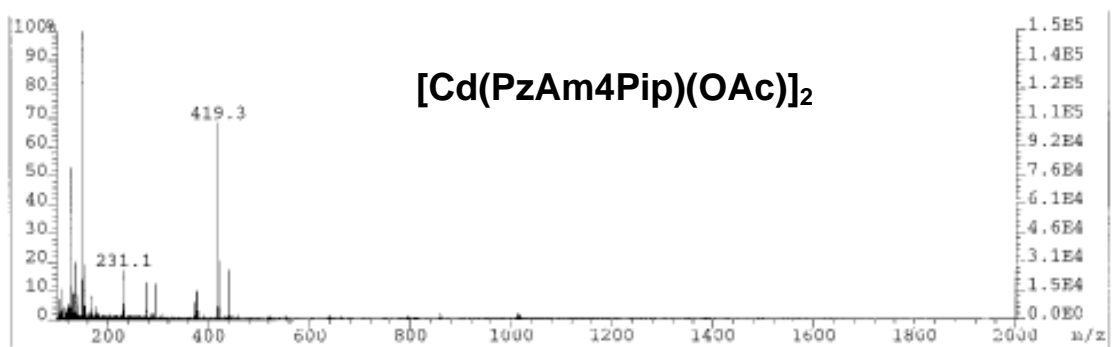
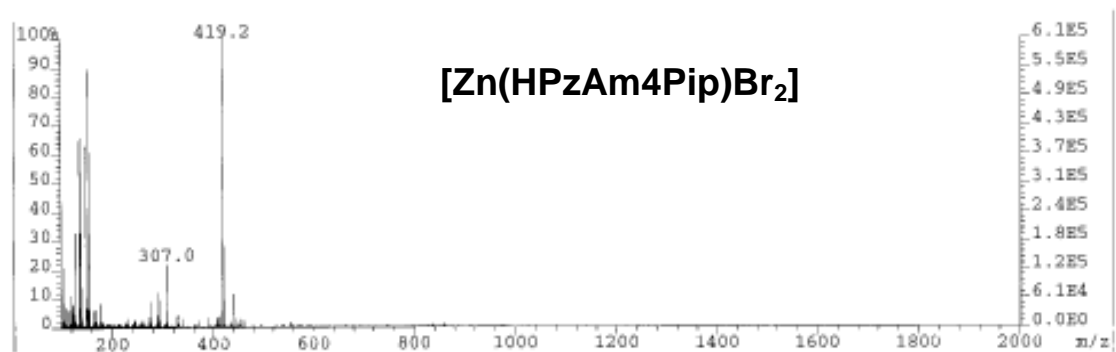


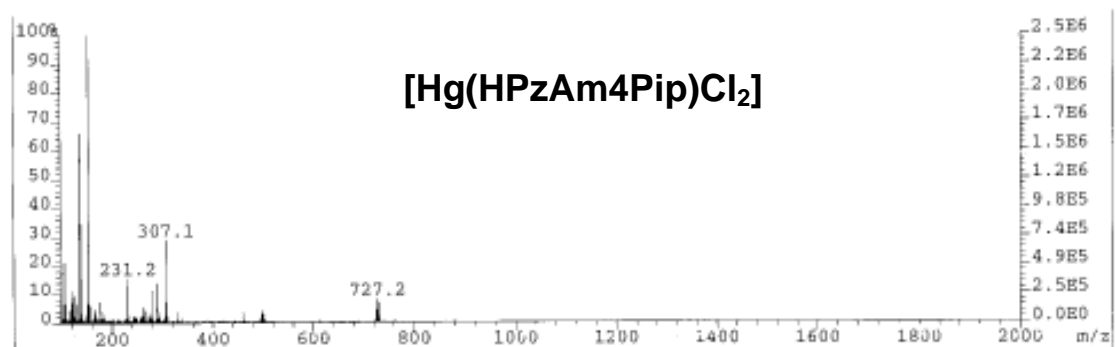
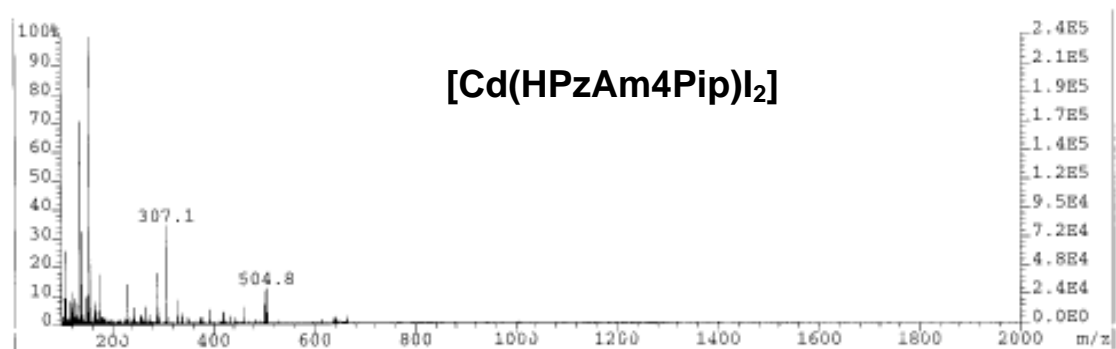
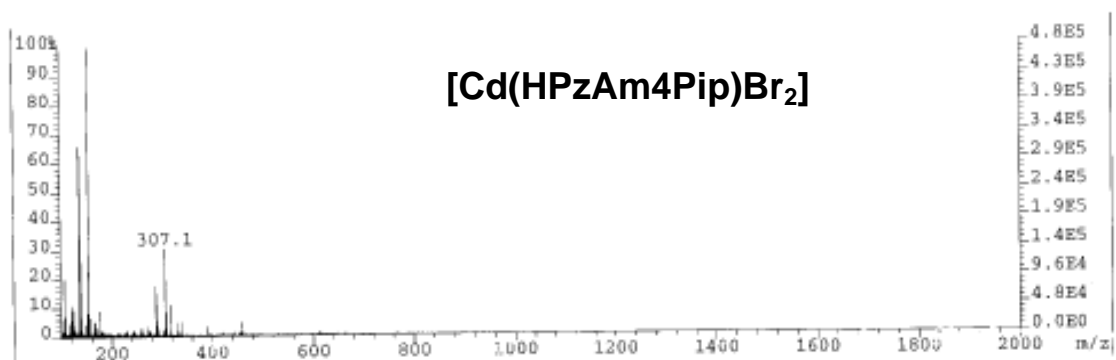


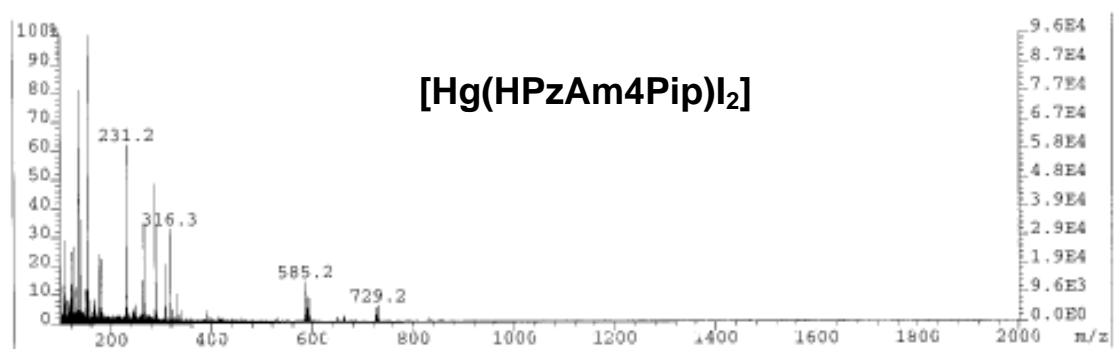
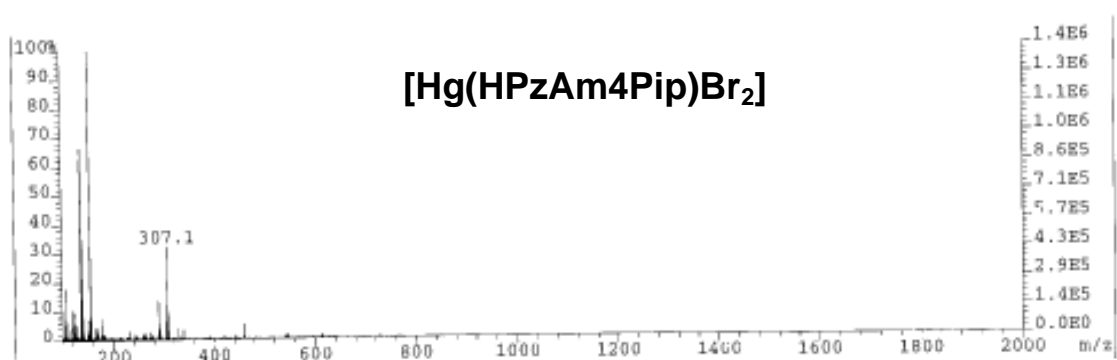


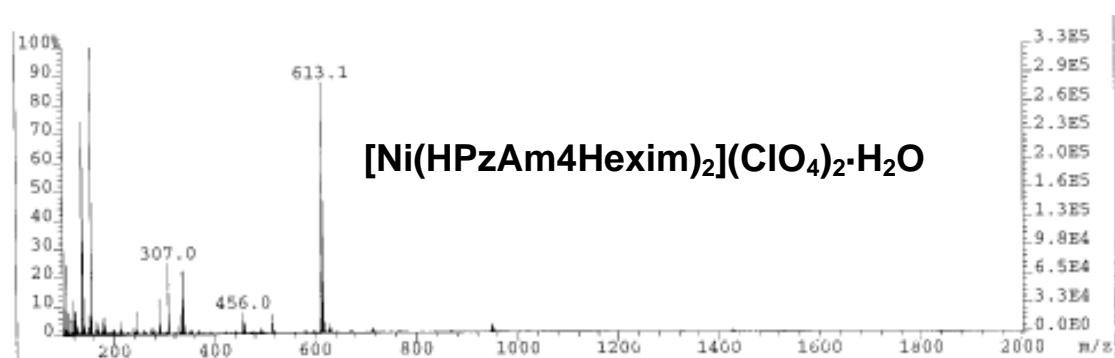
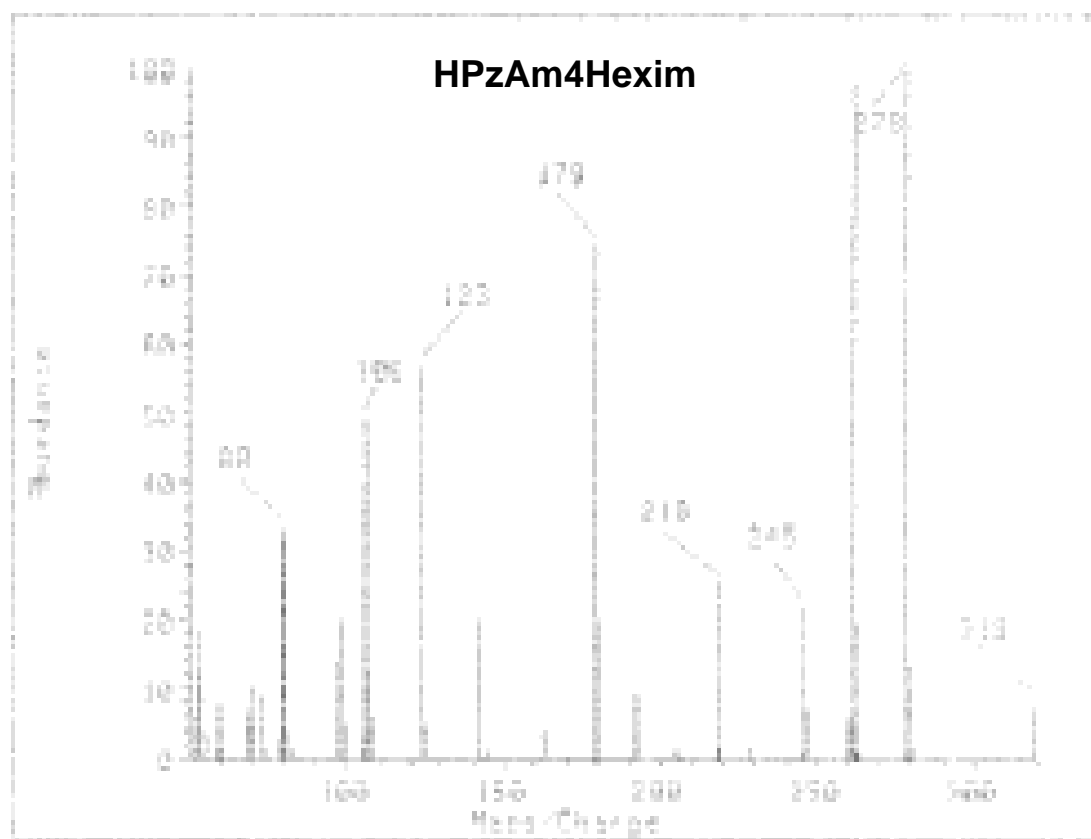


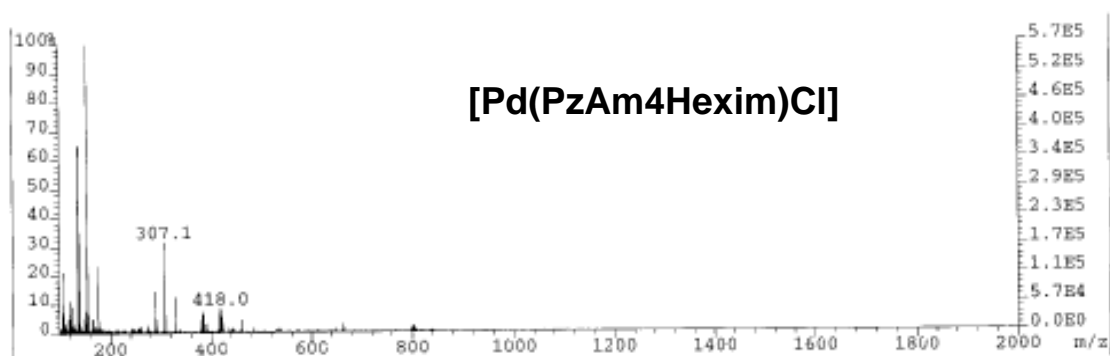
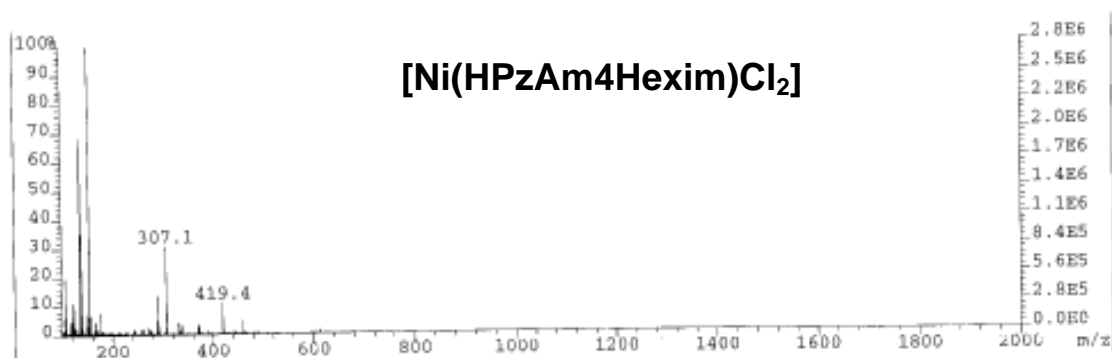
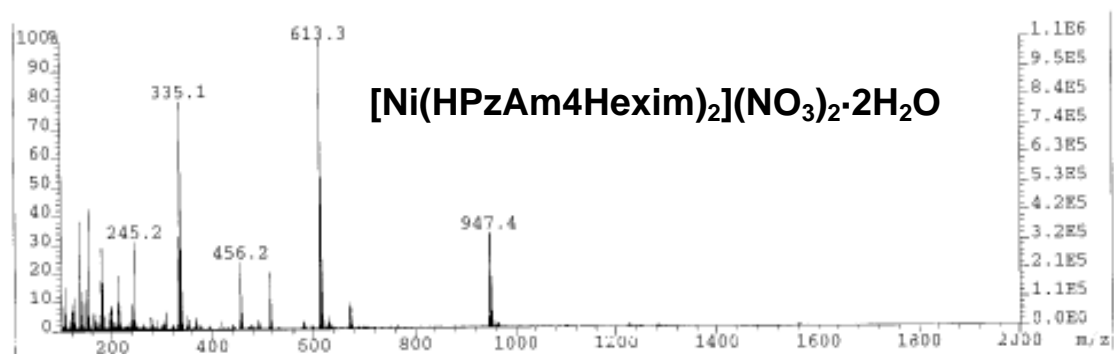


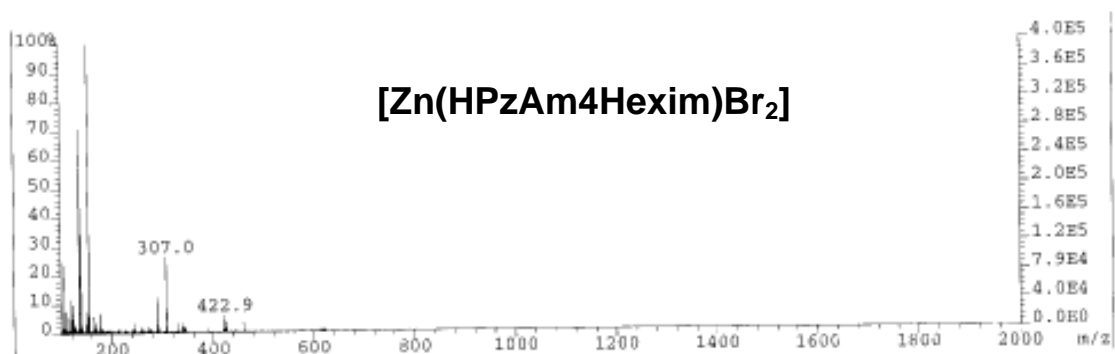
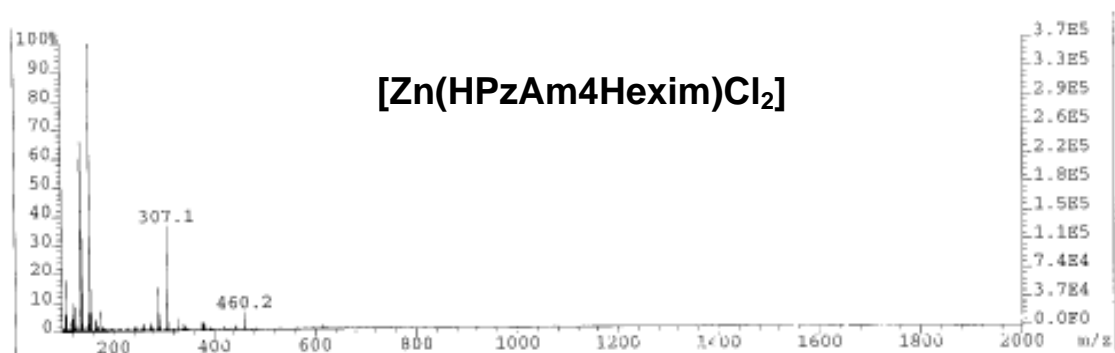
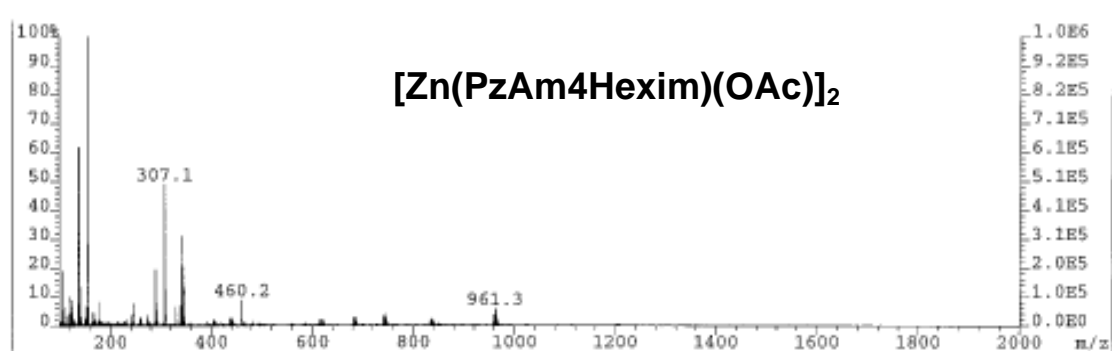


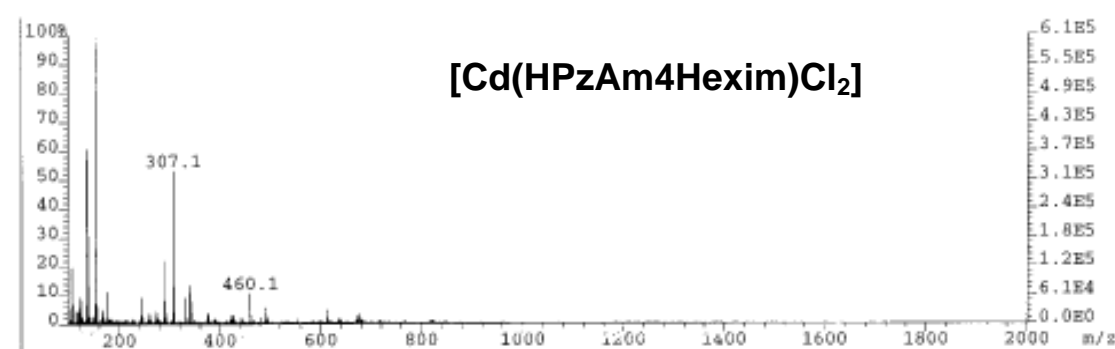
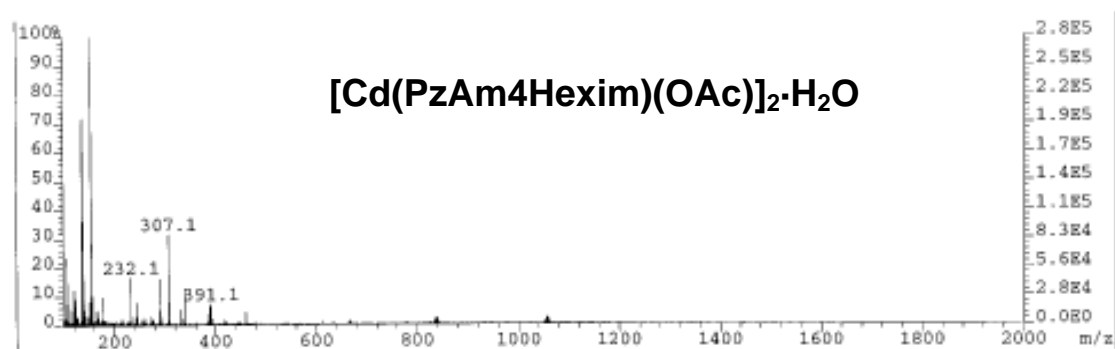
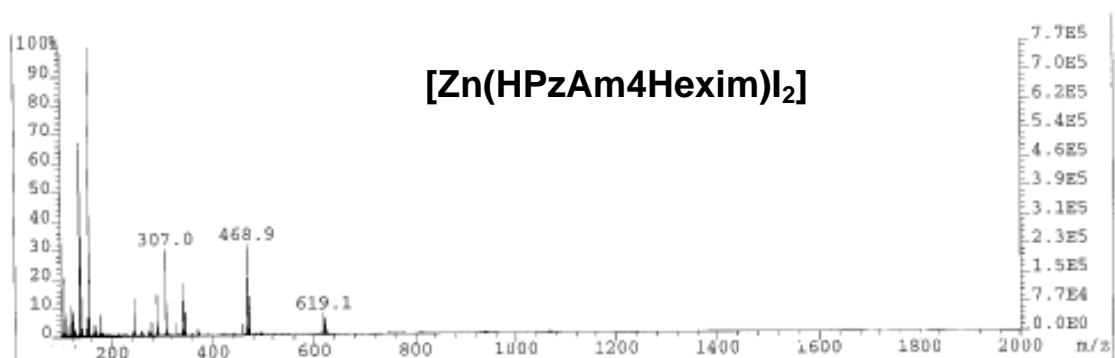


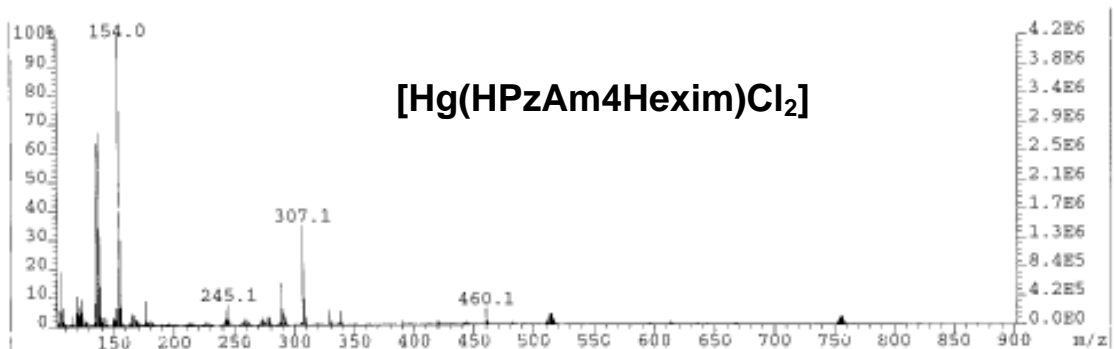
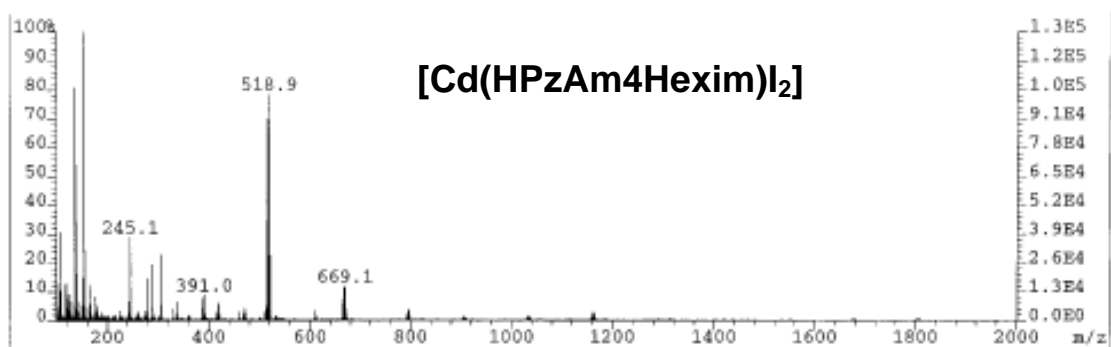
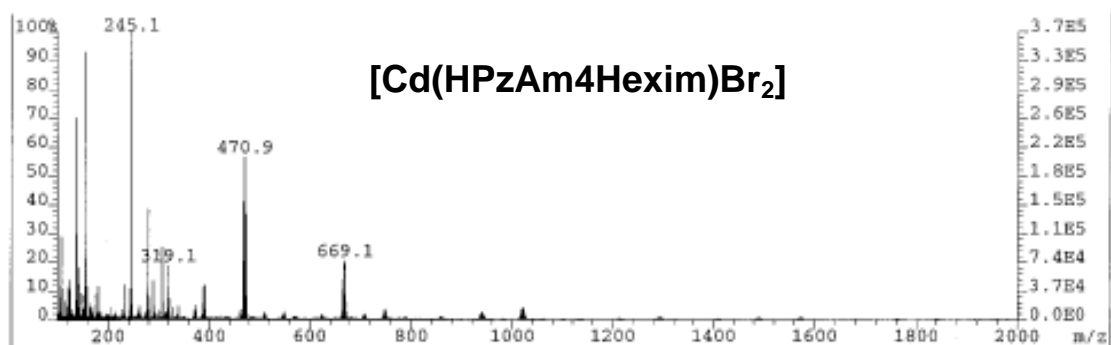


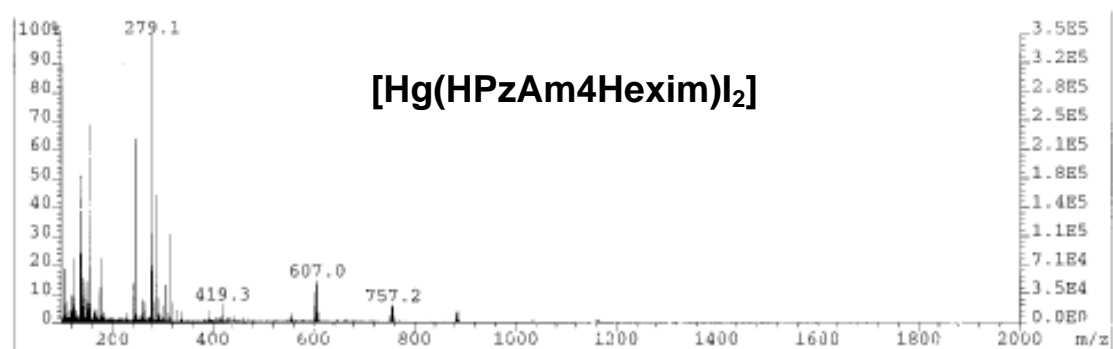
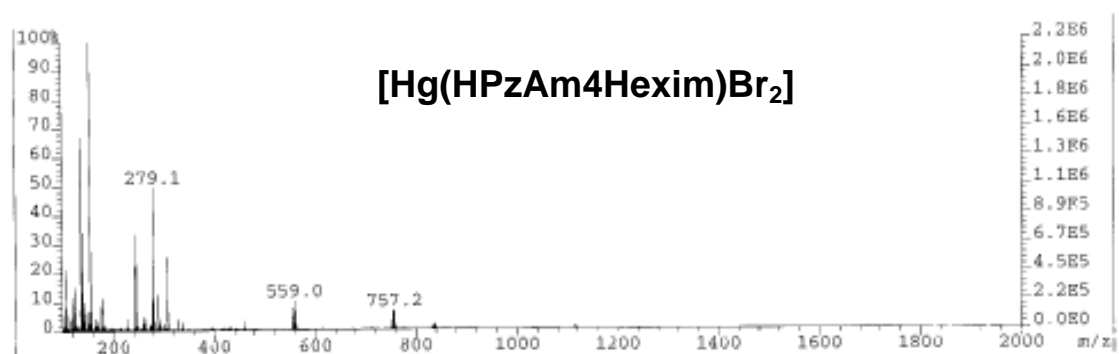




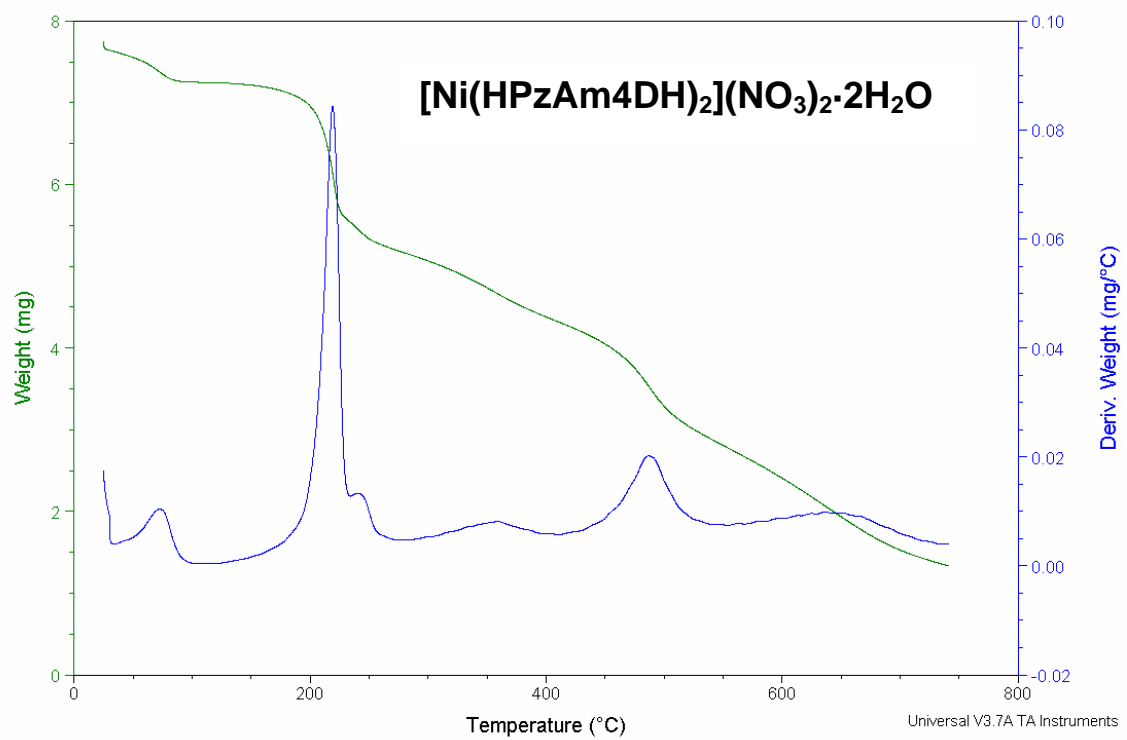
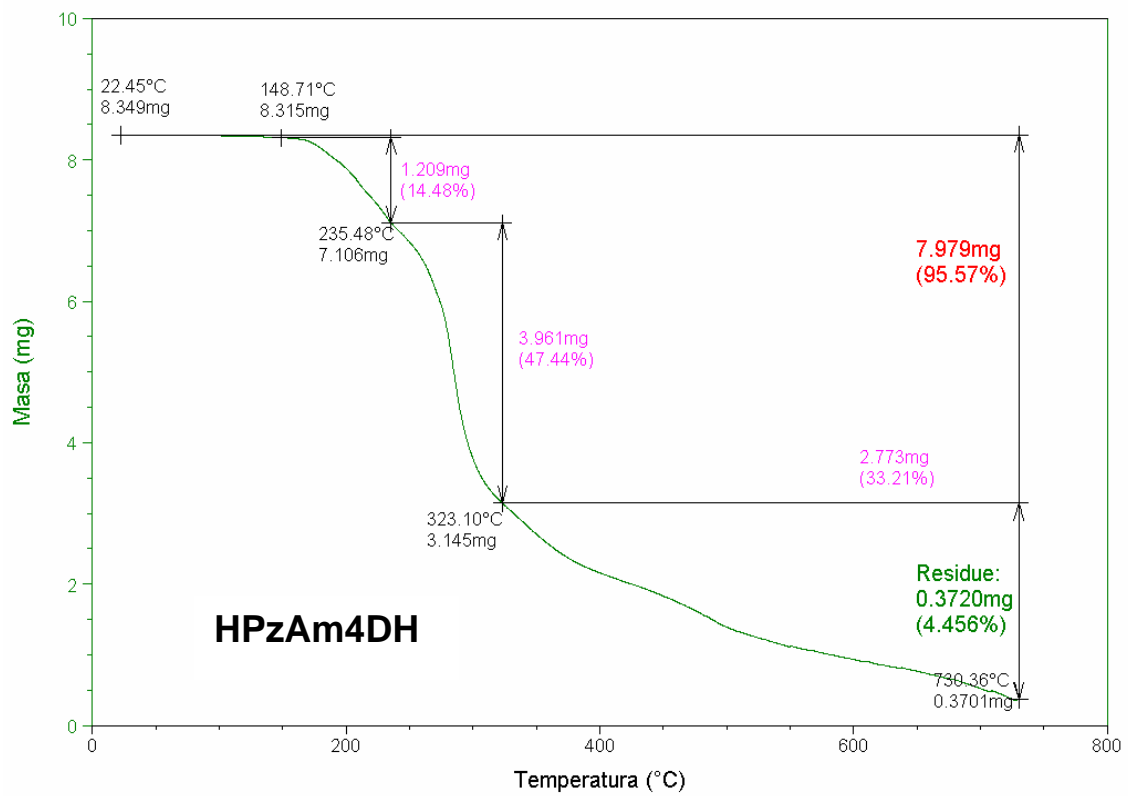


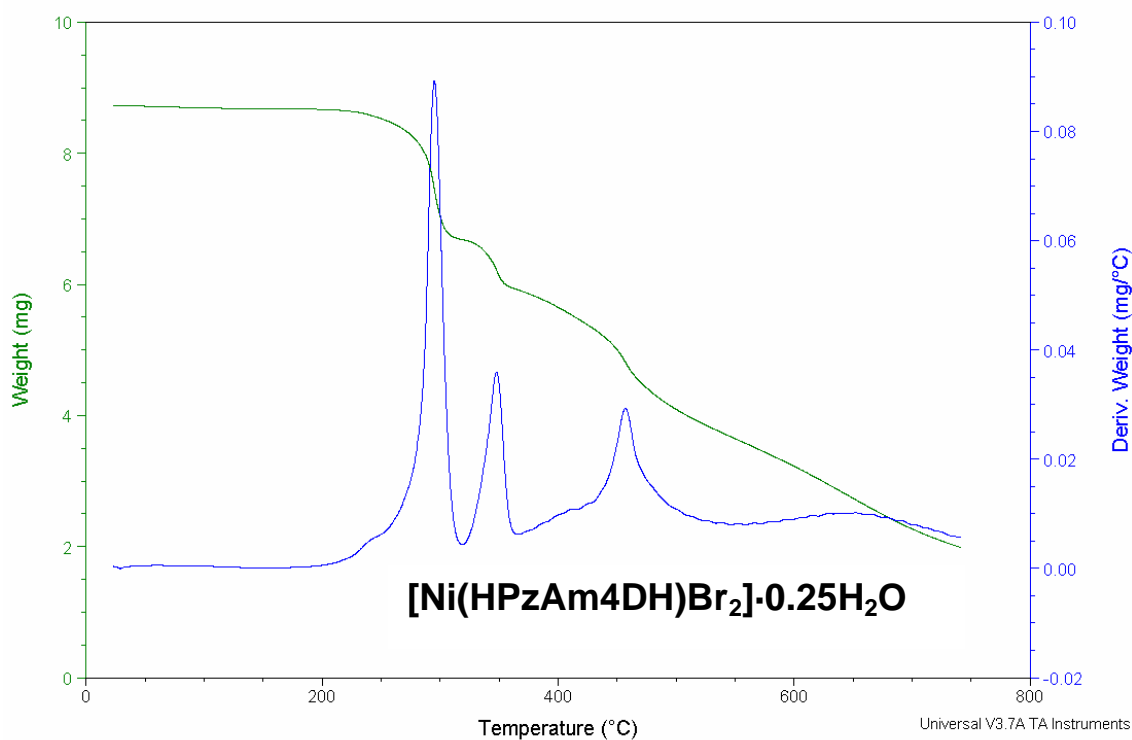
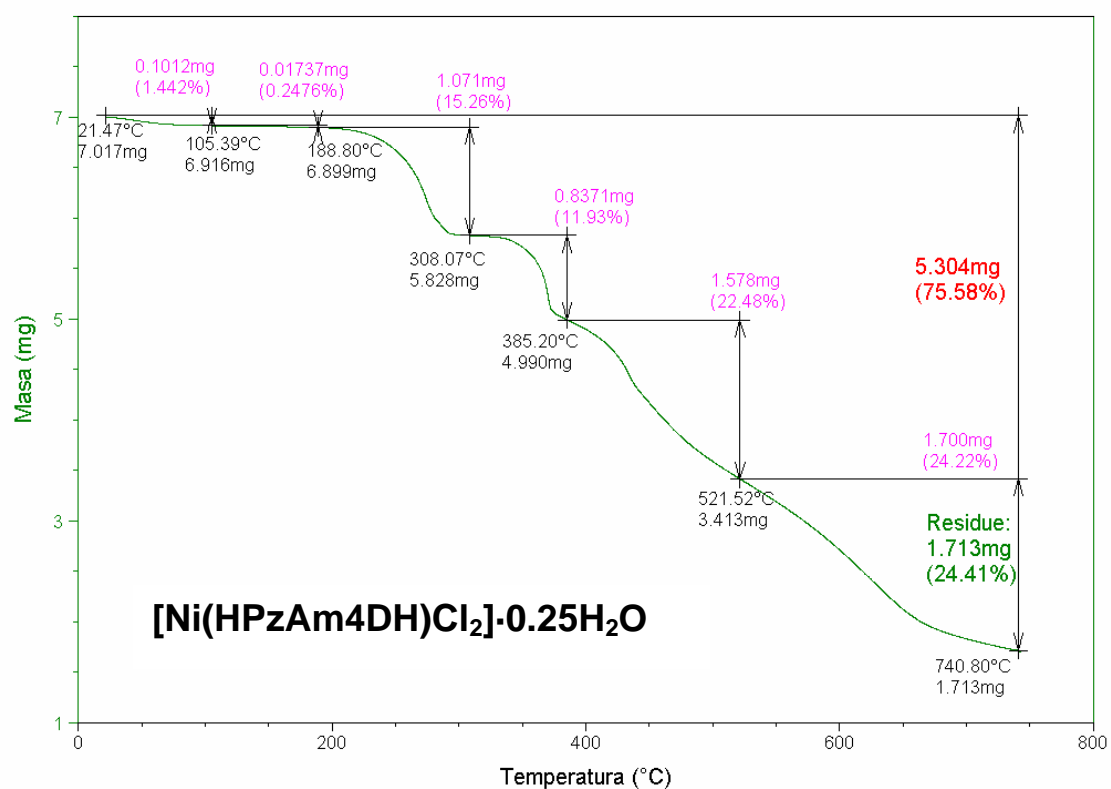


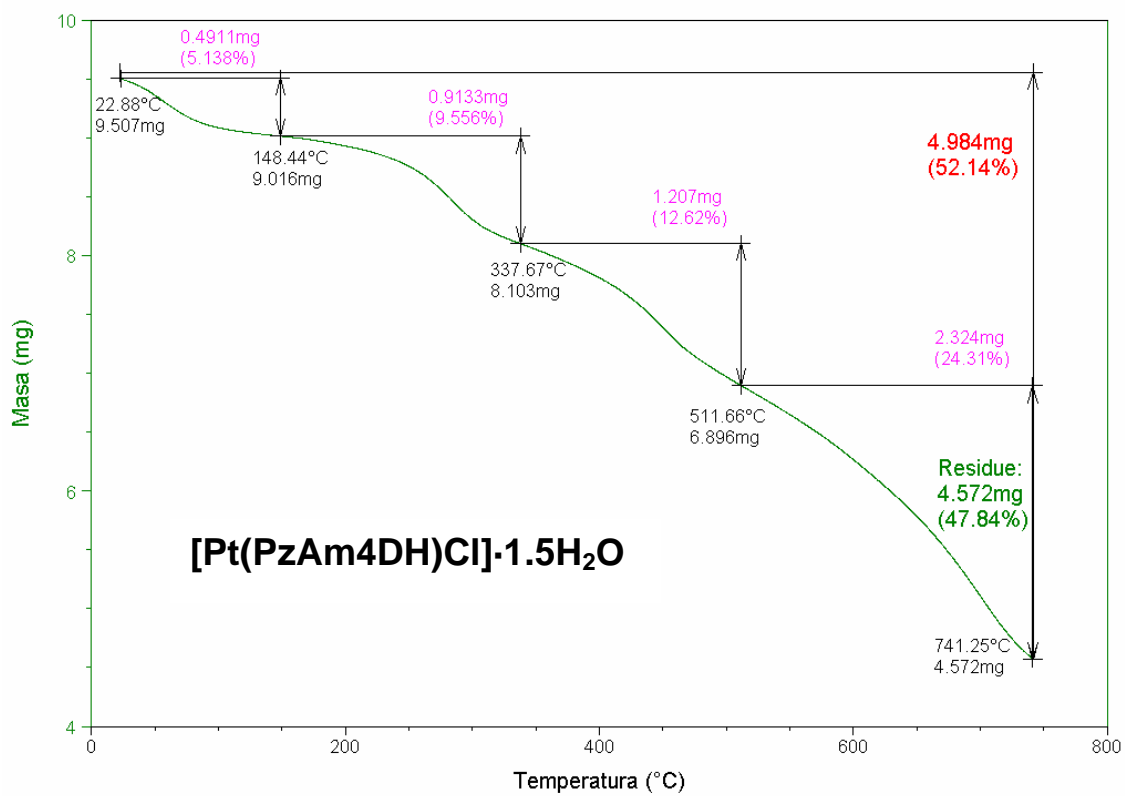
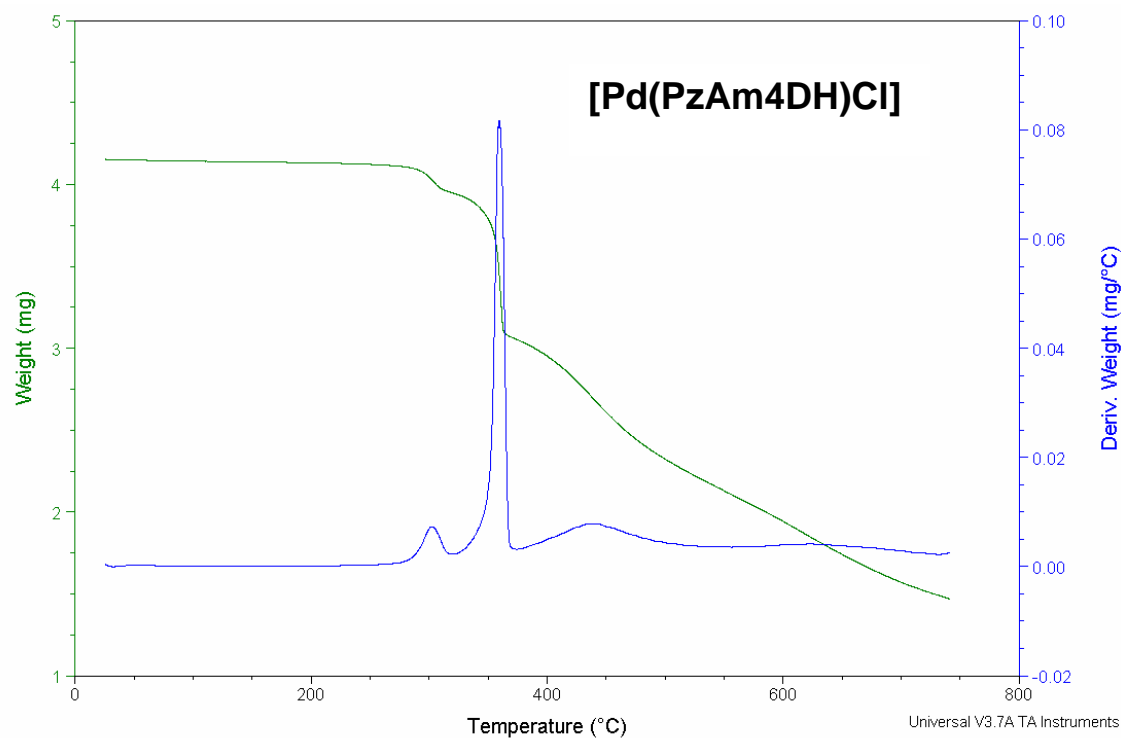


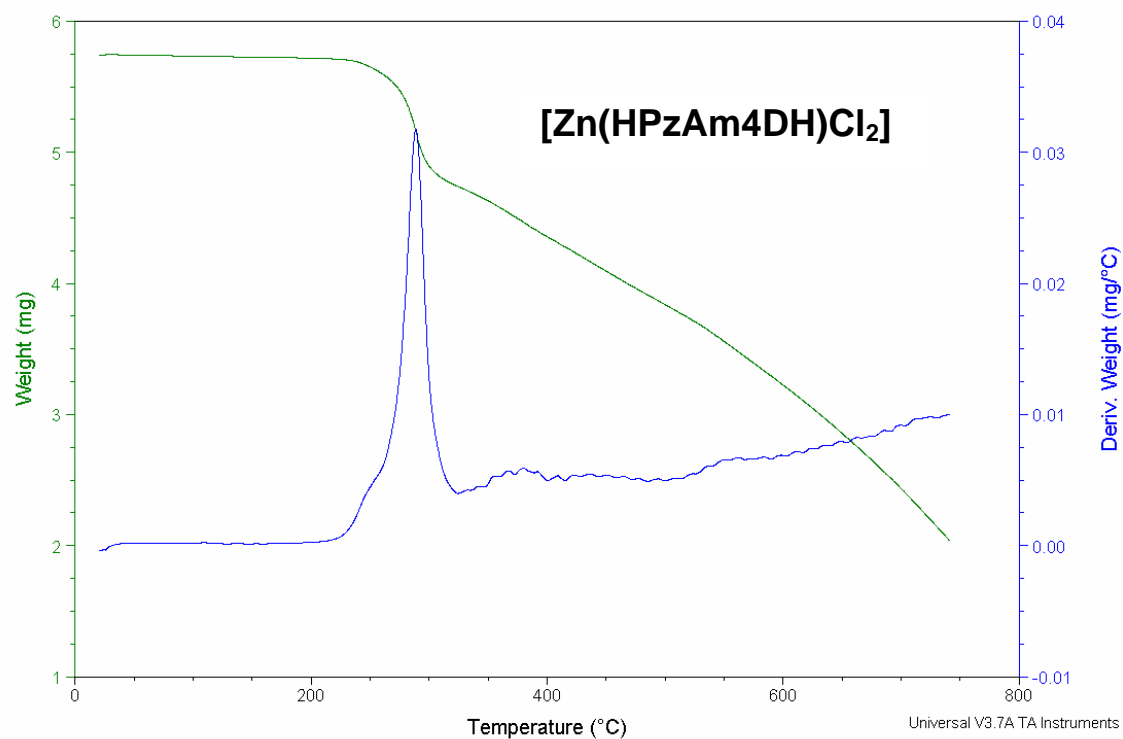
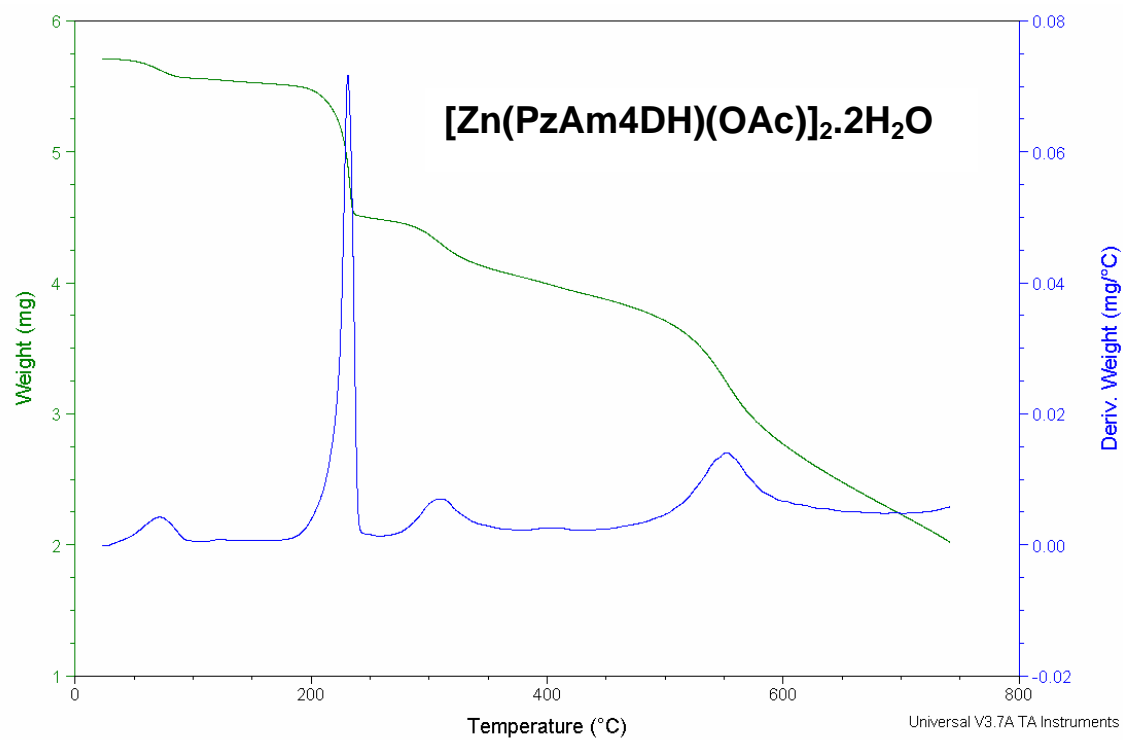


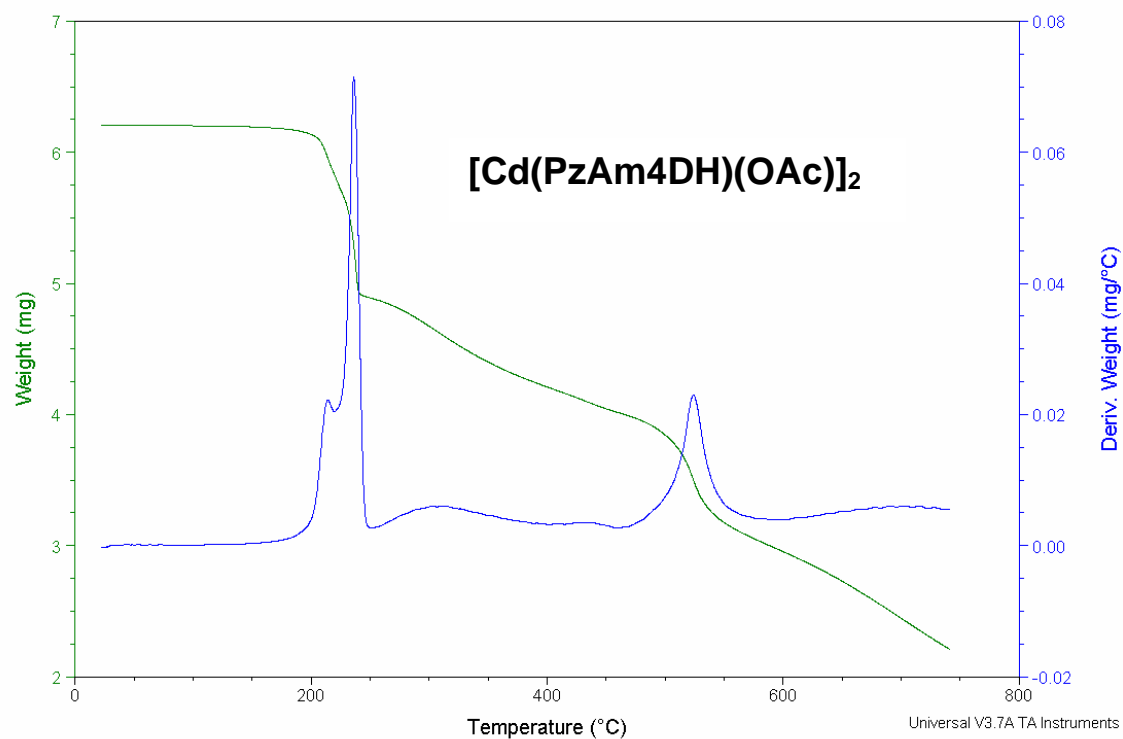
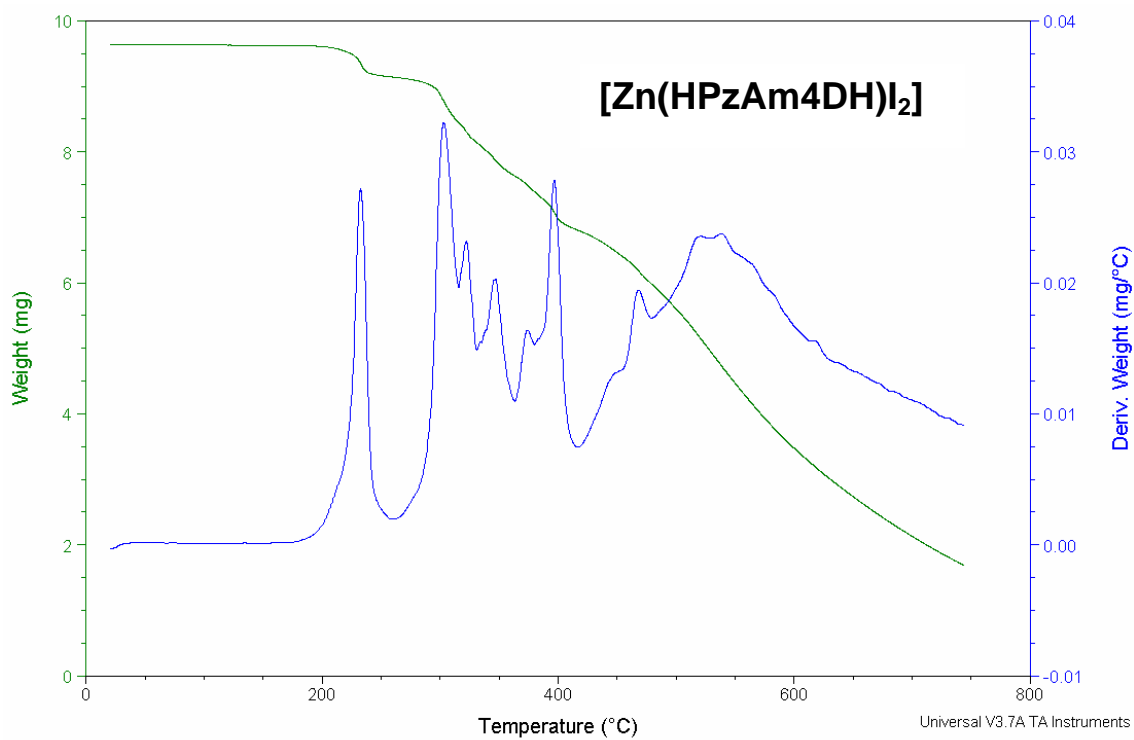
Análisis termogravimétrico

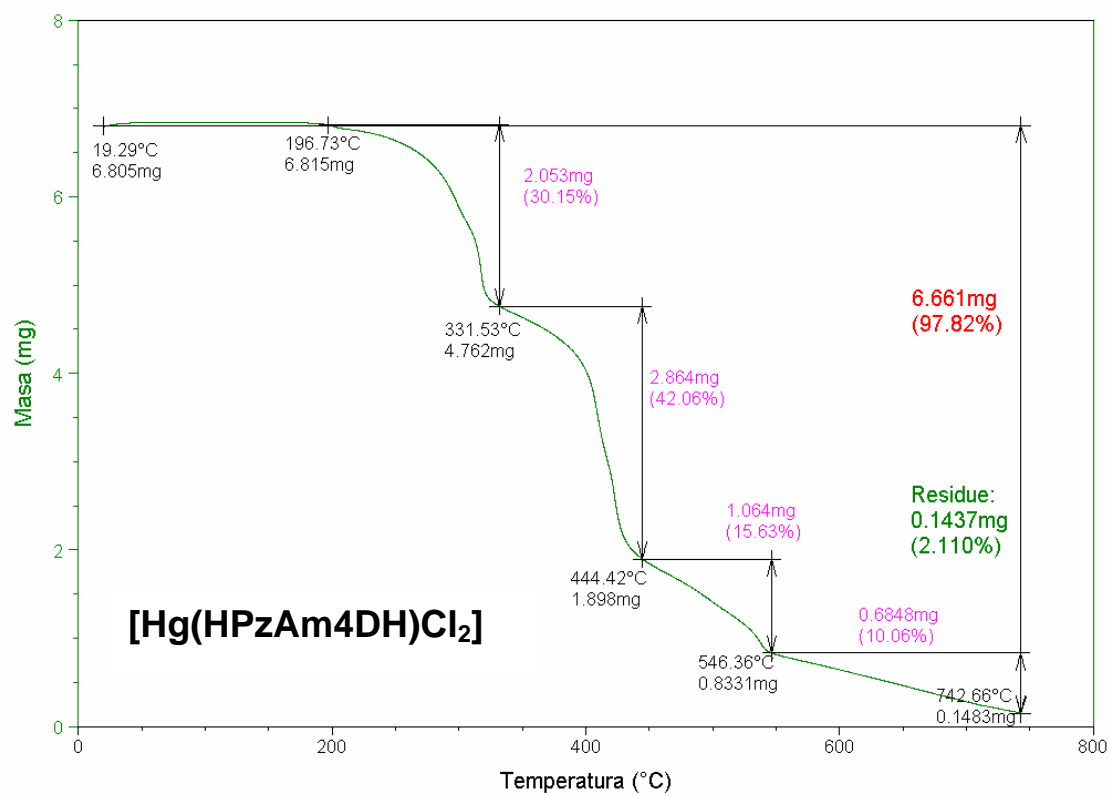
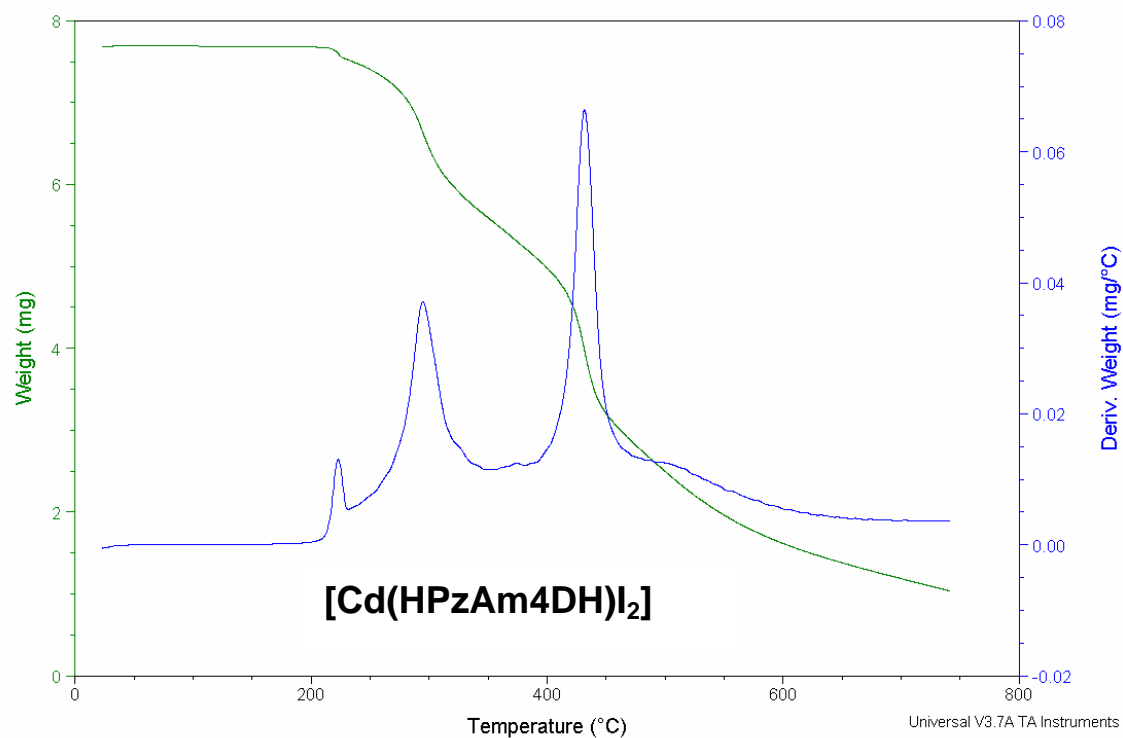


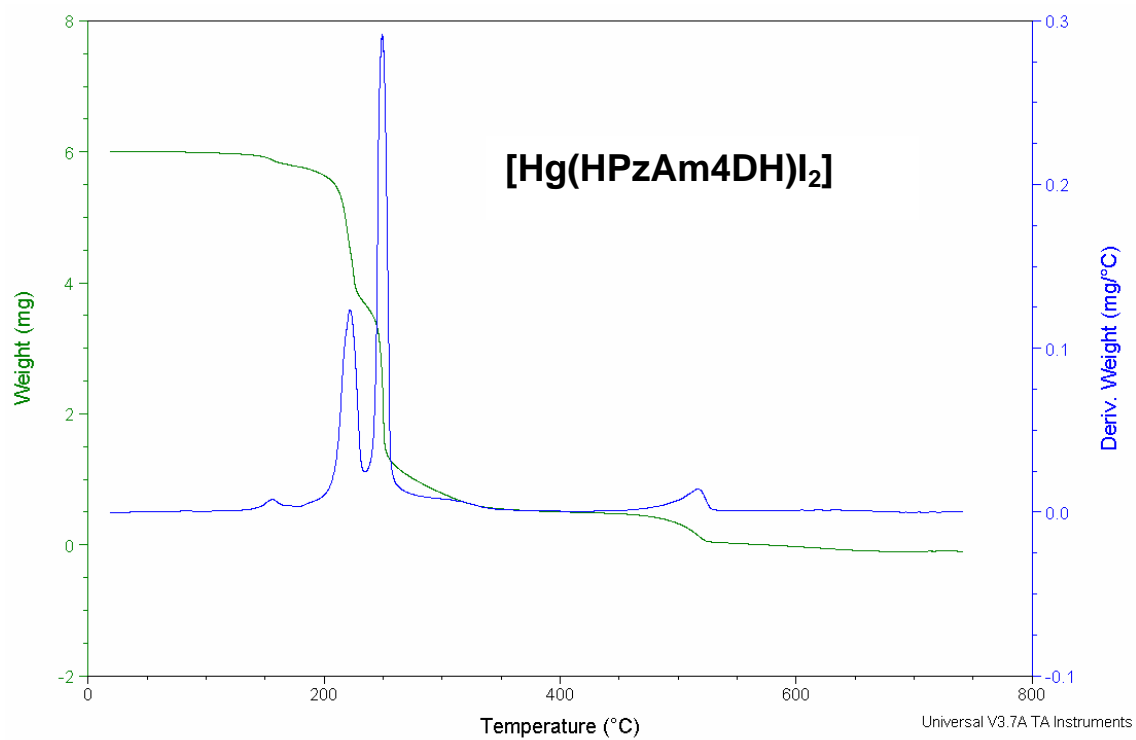


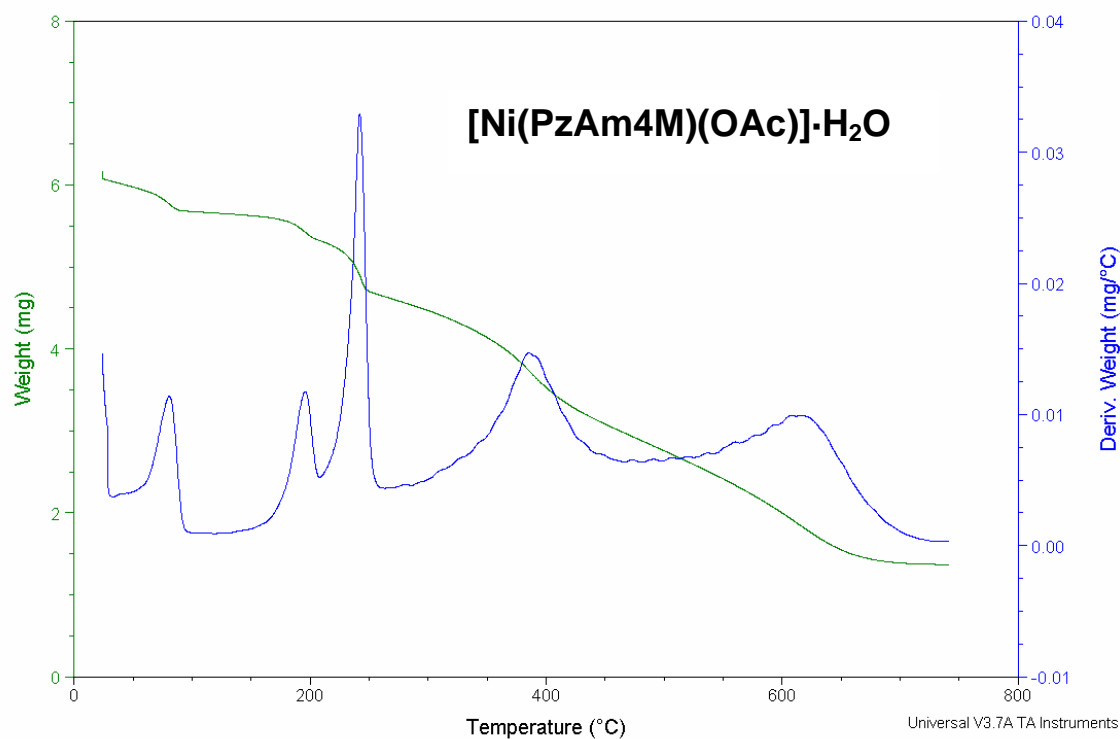
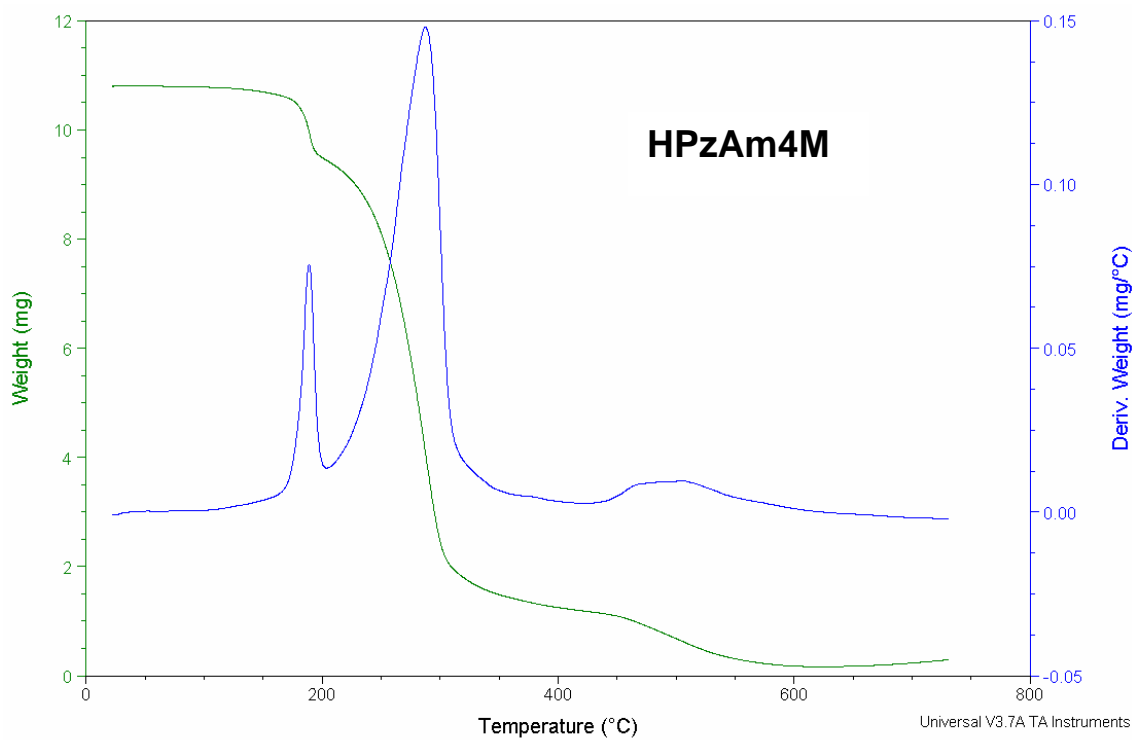


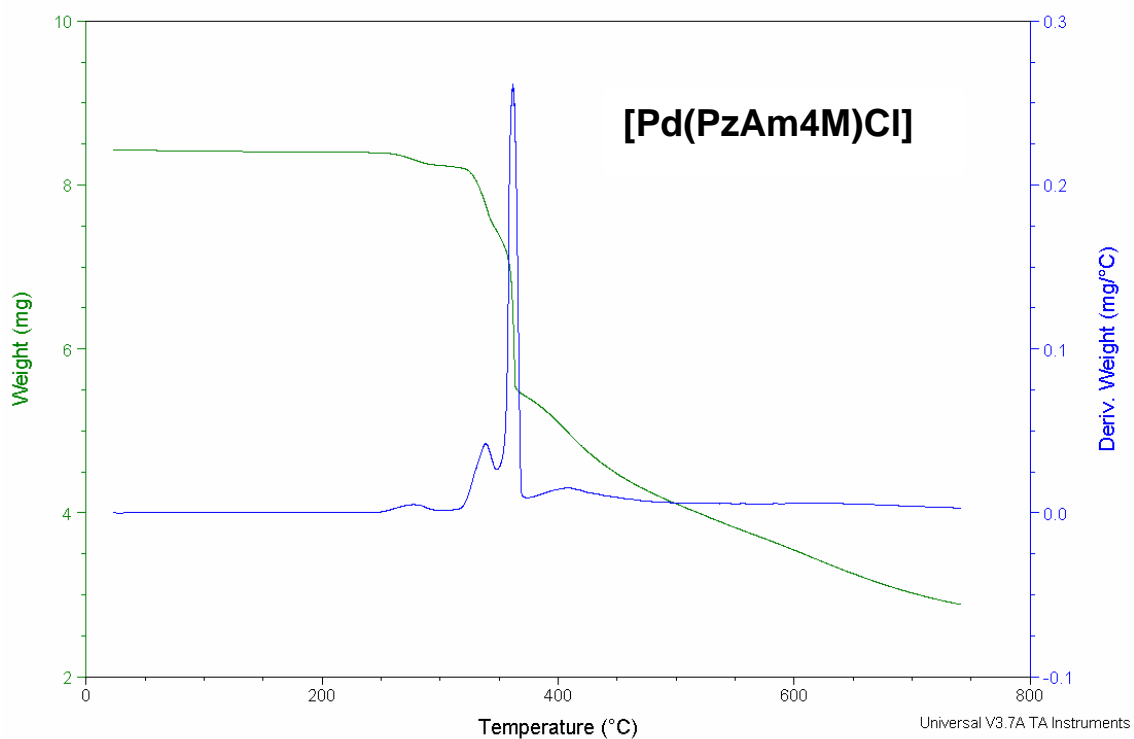
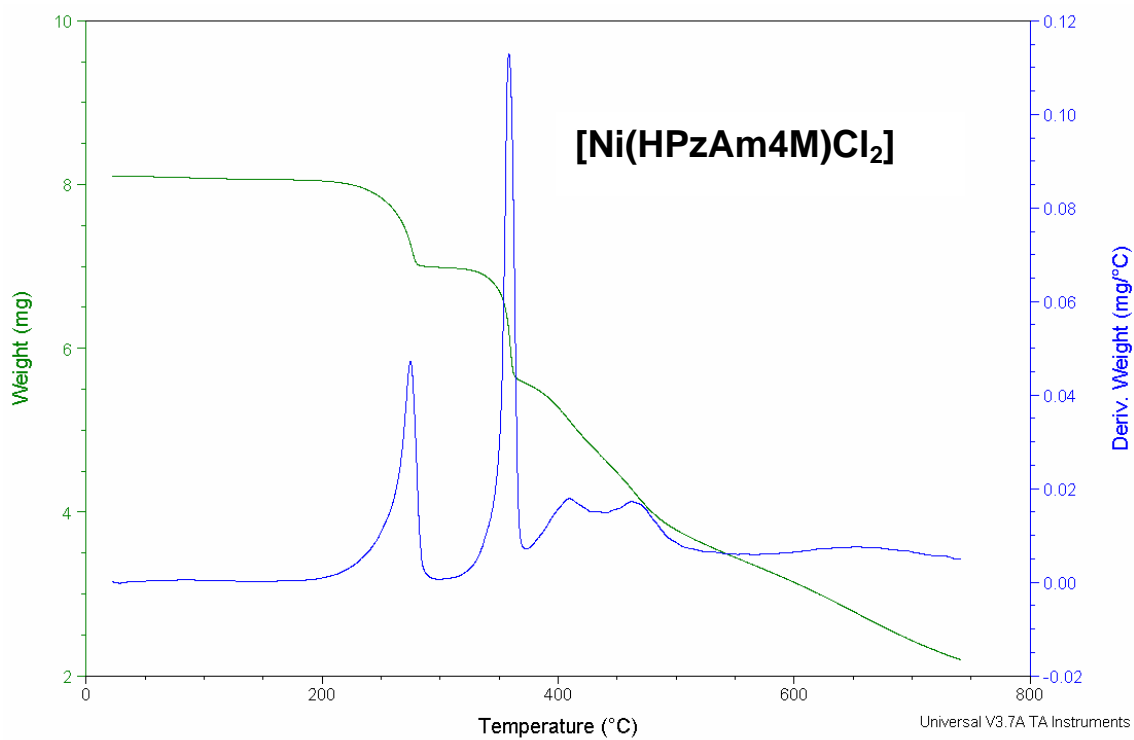


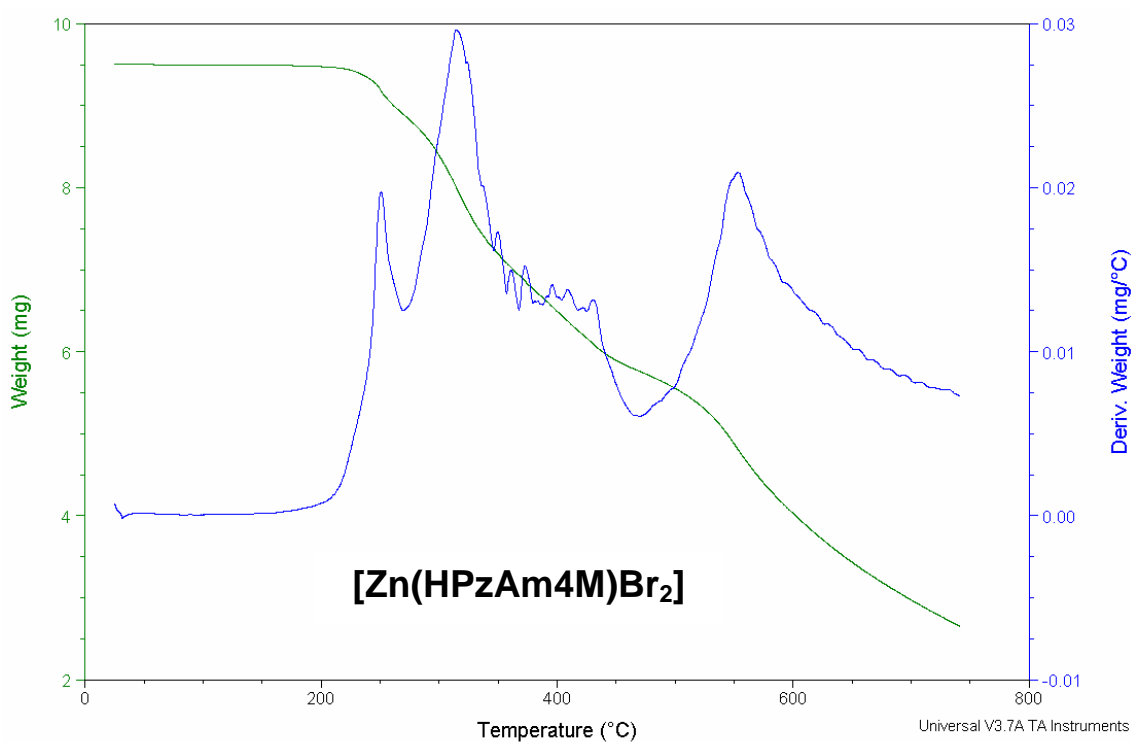
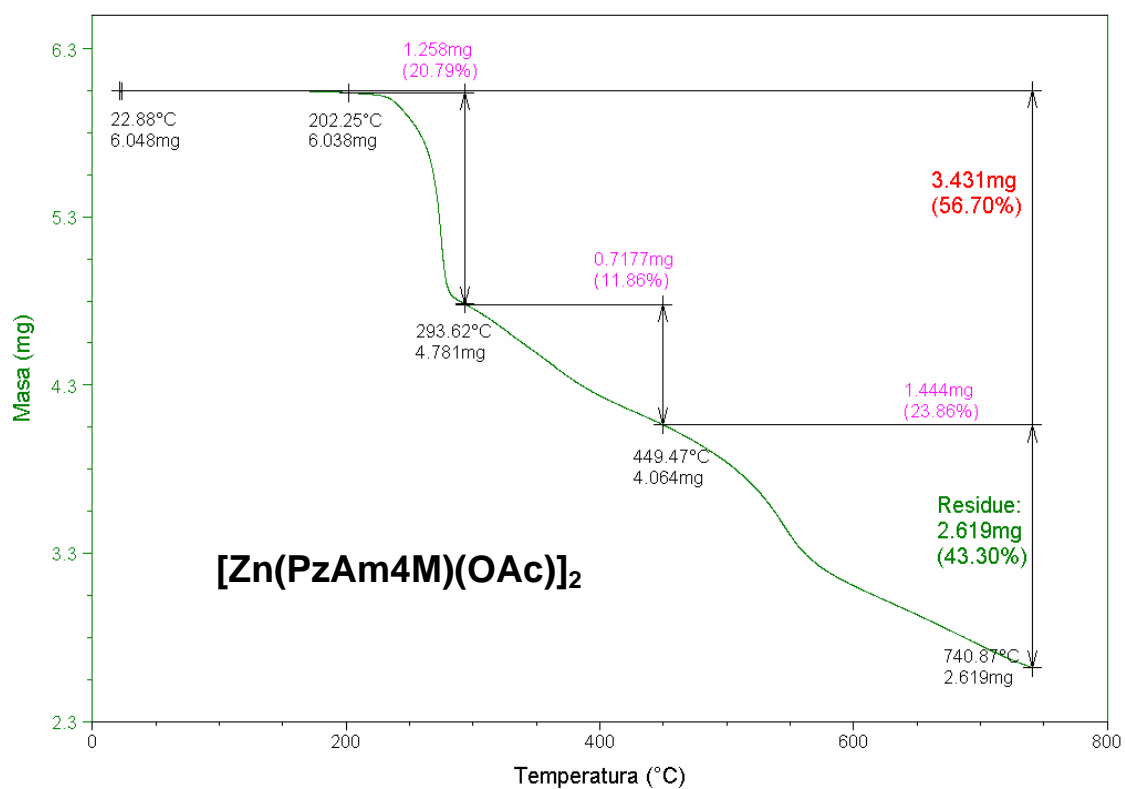


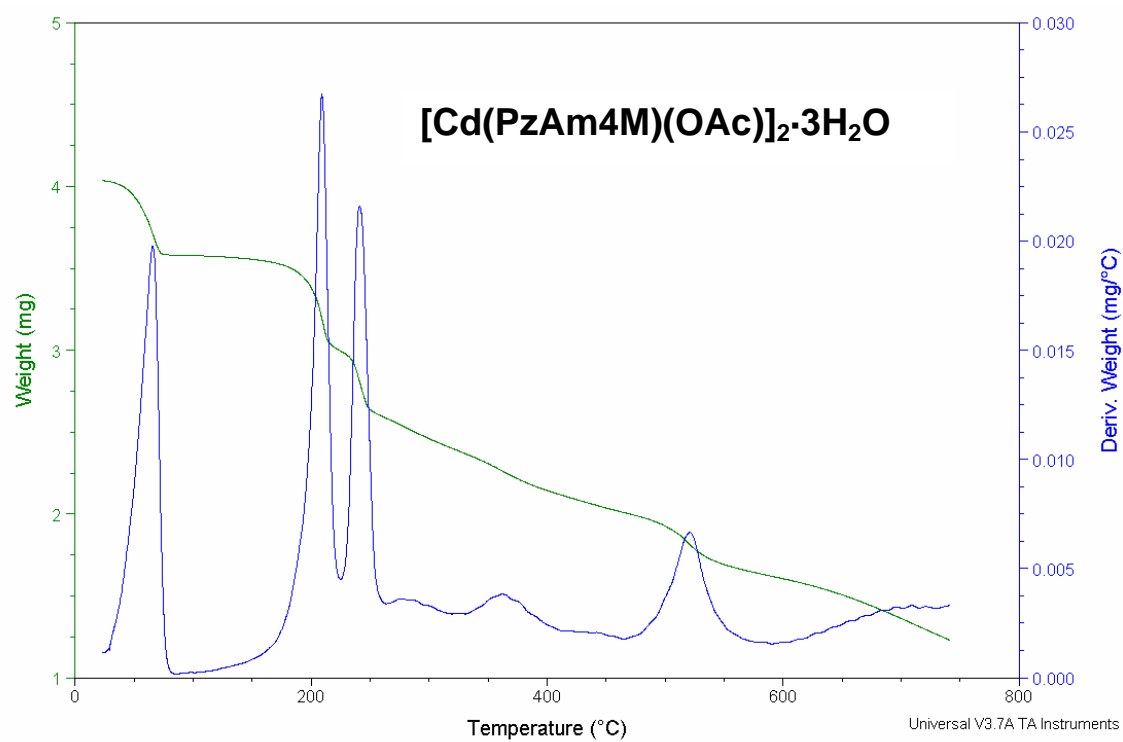


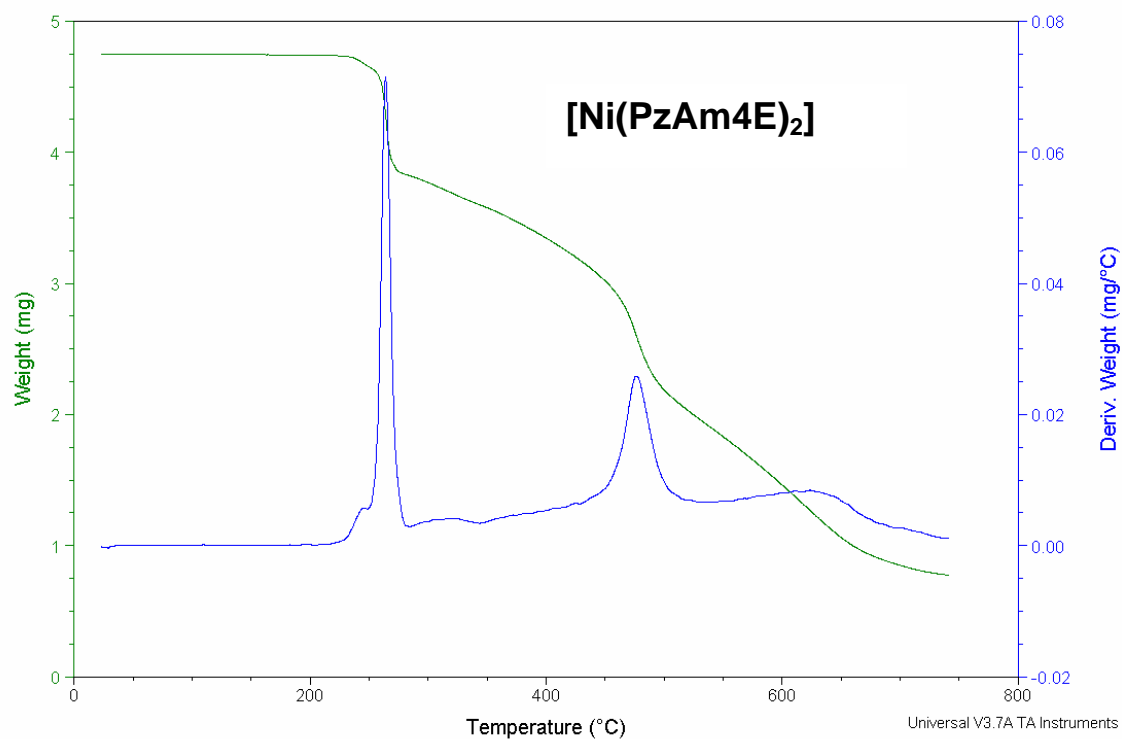
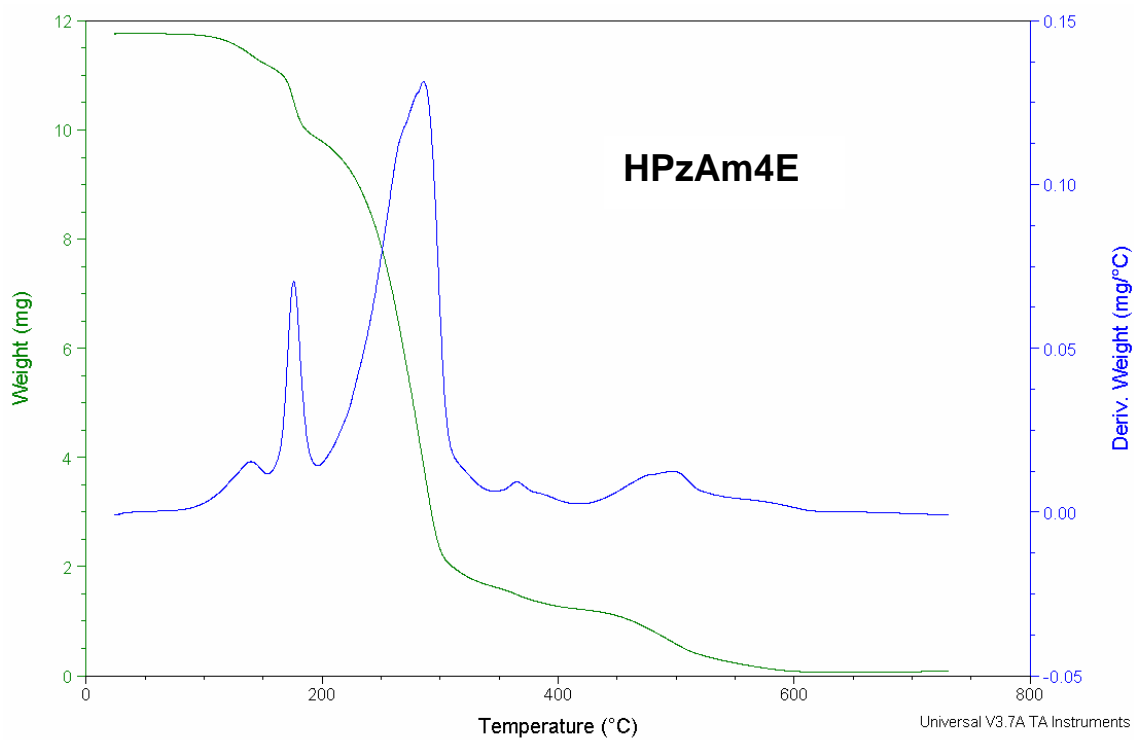


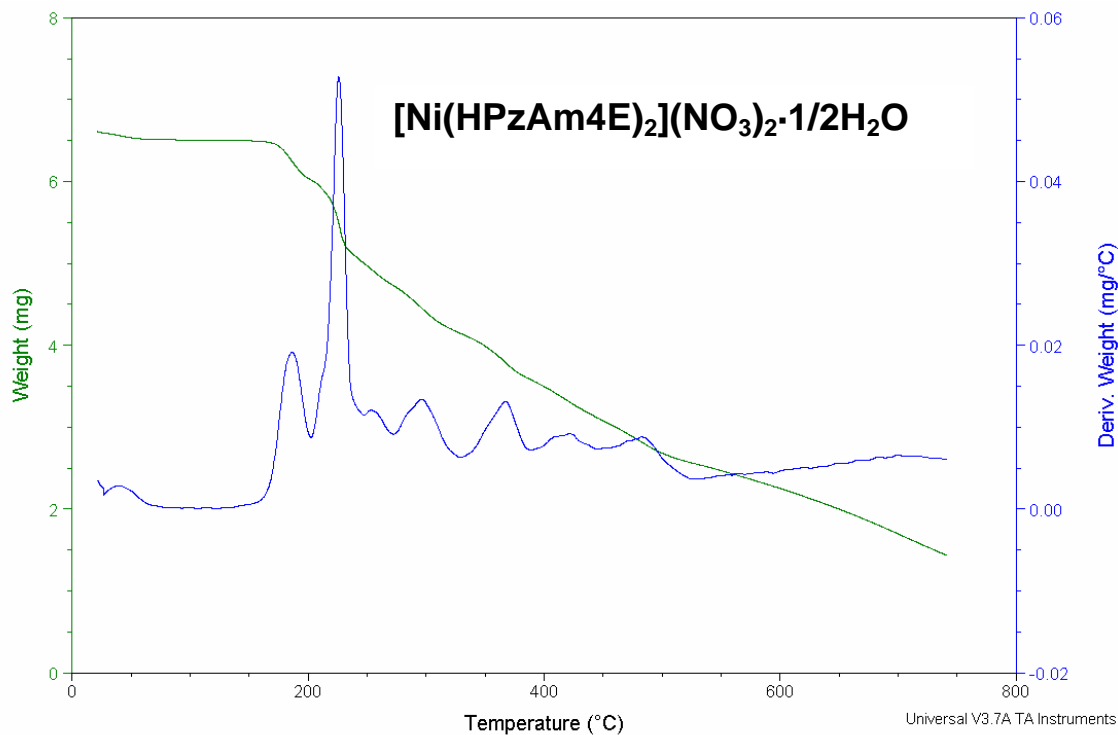








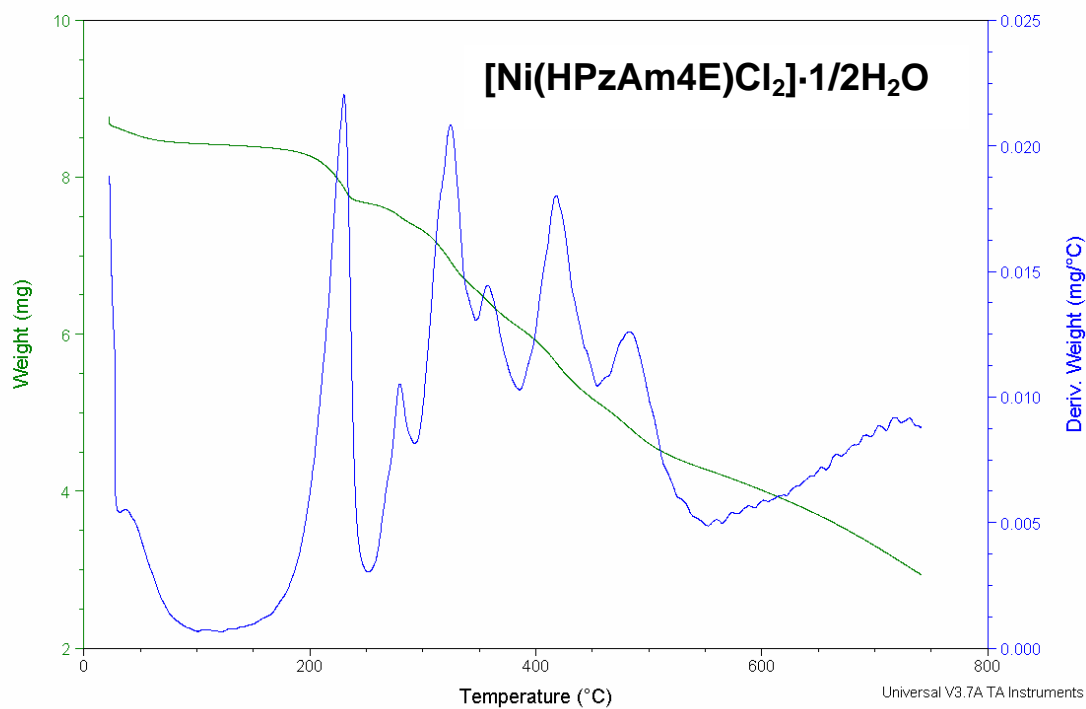


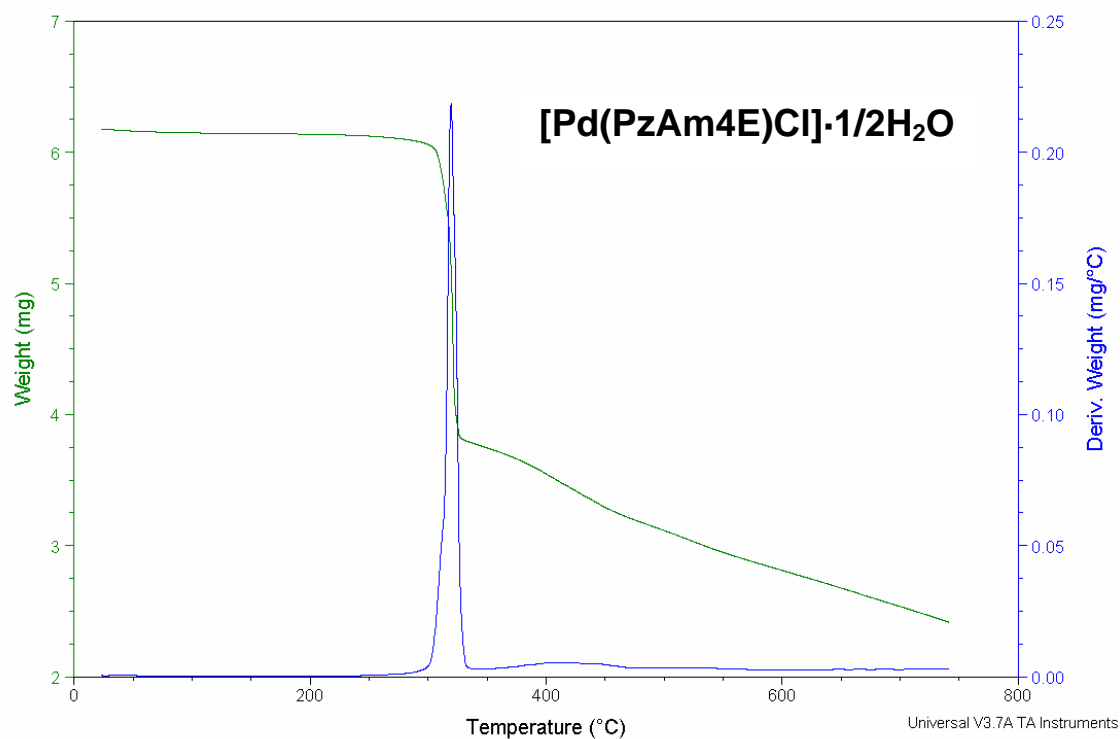
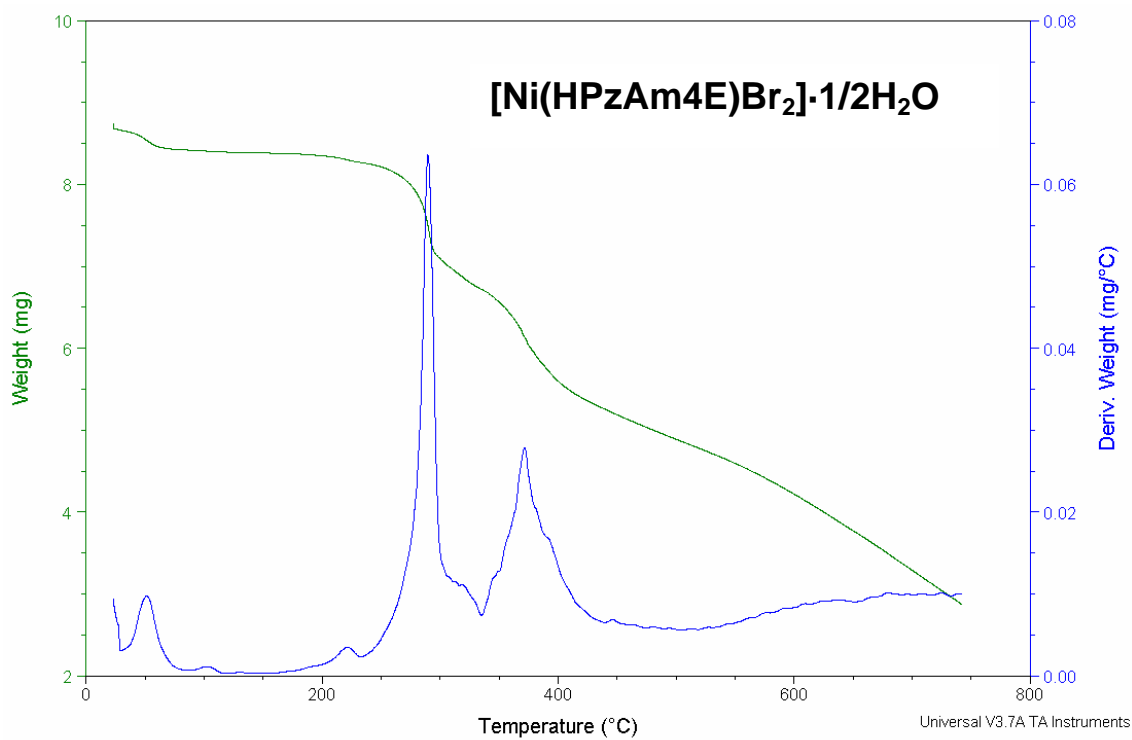


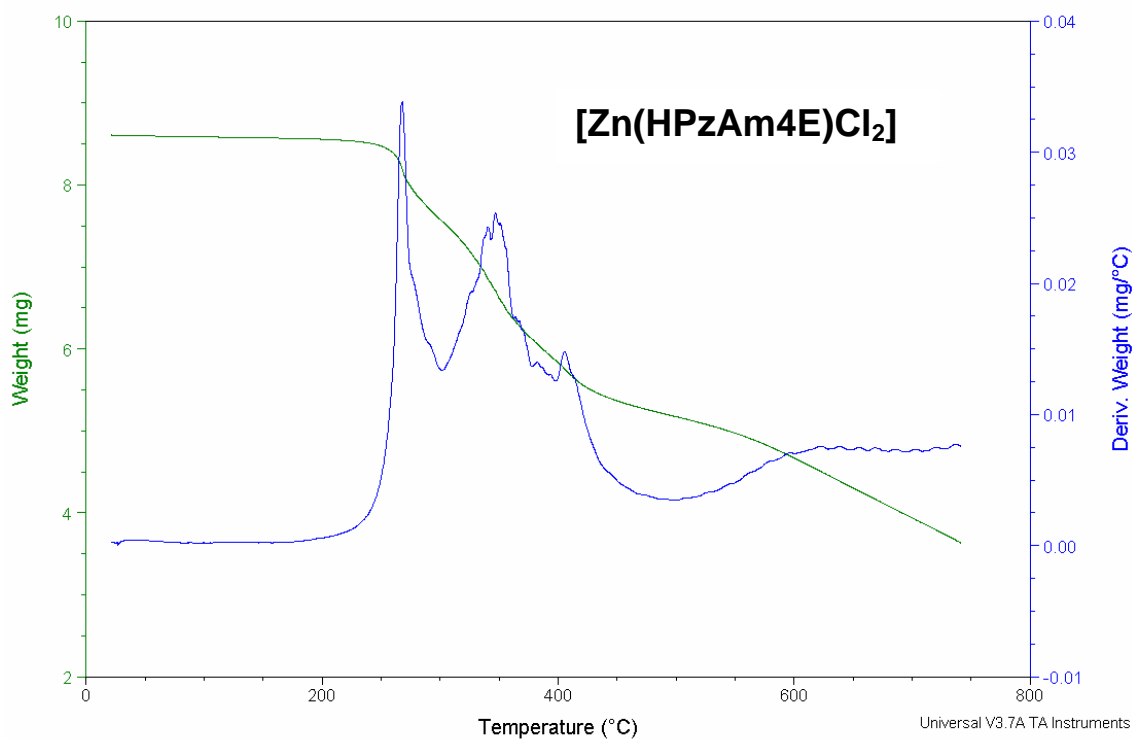
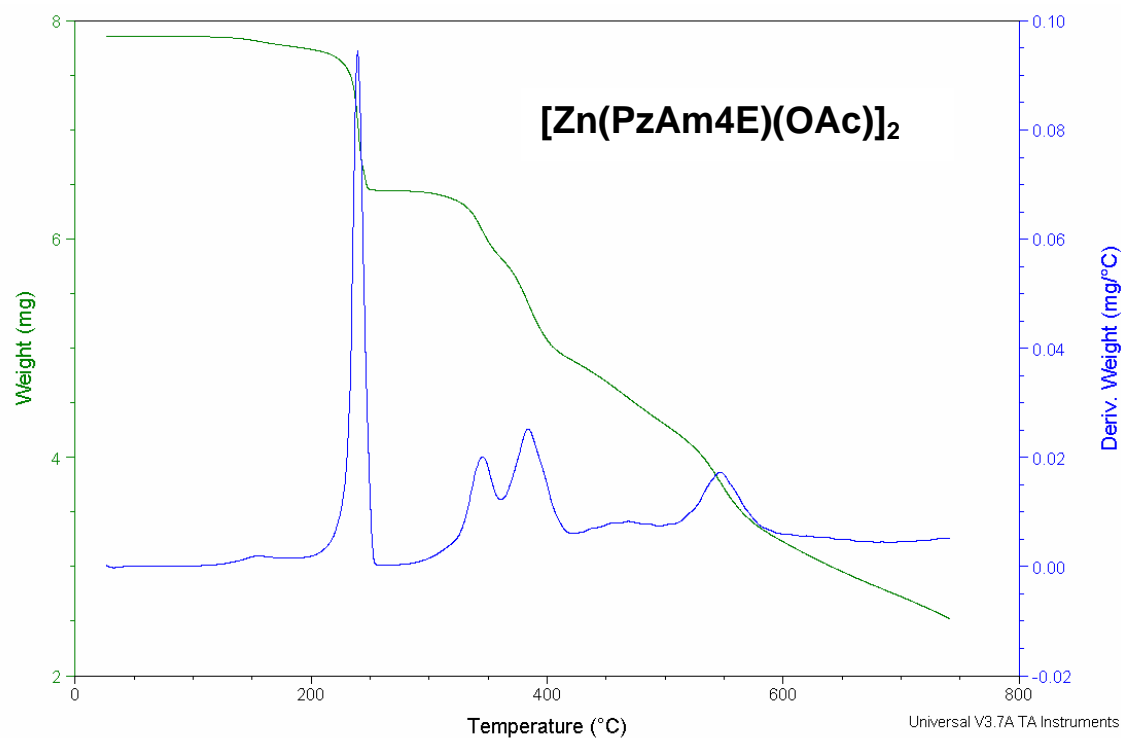
Sample: 4E-NiCl2
Size: 8.7620 mg

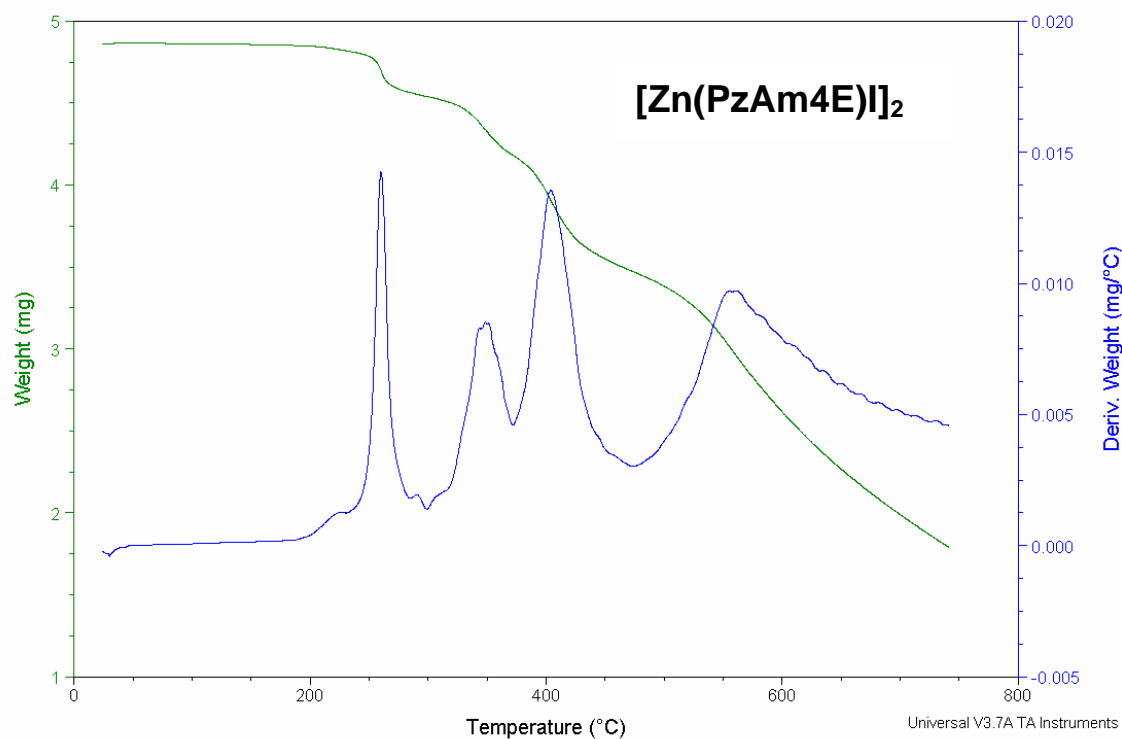
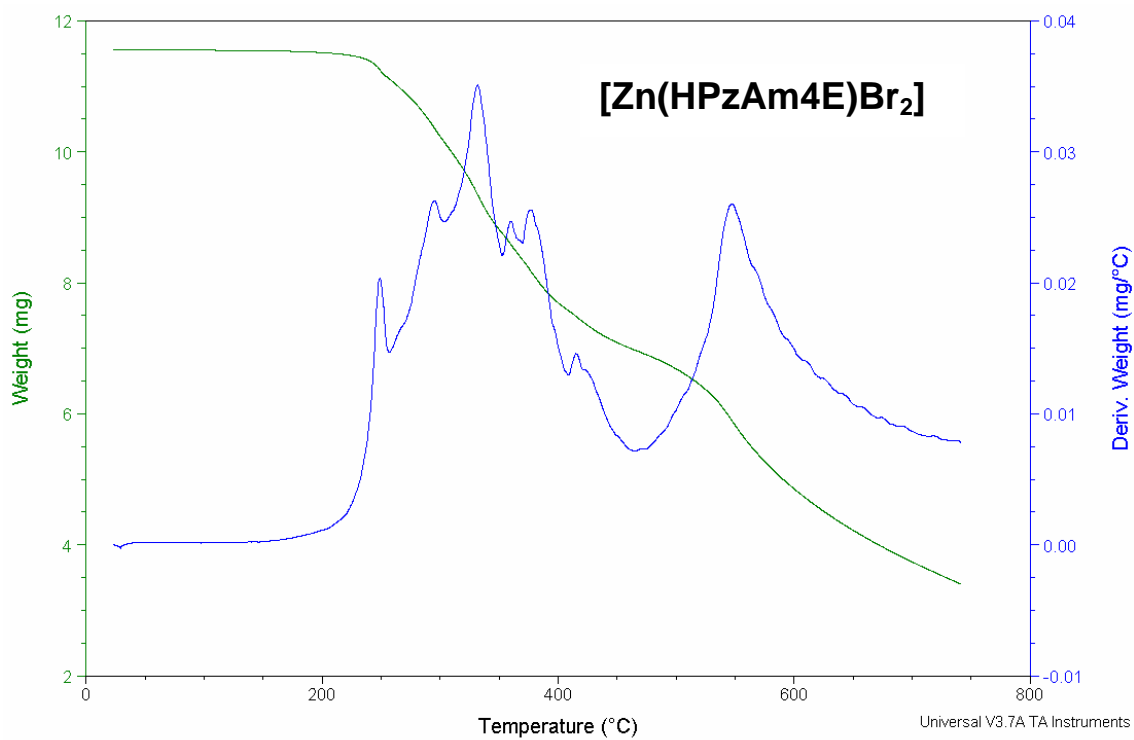
TGA

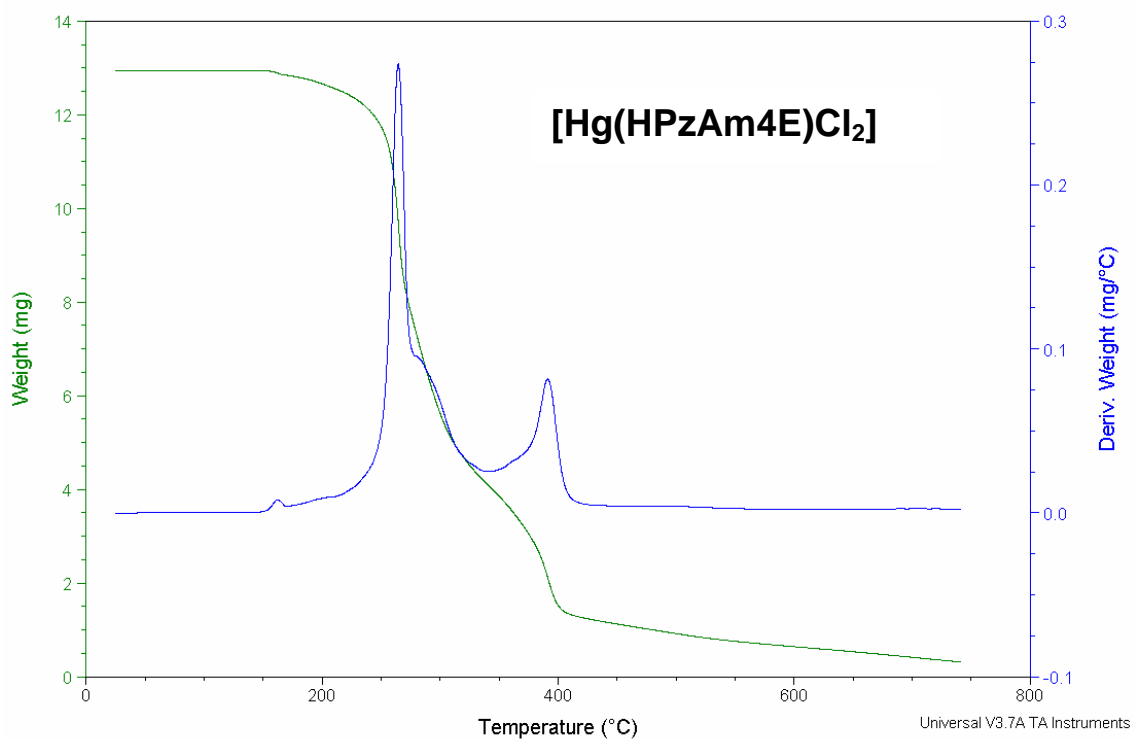
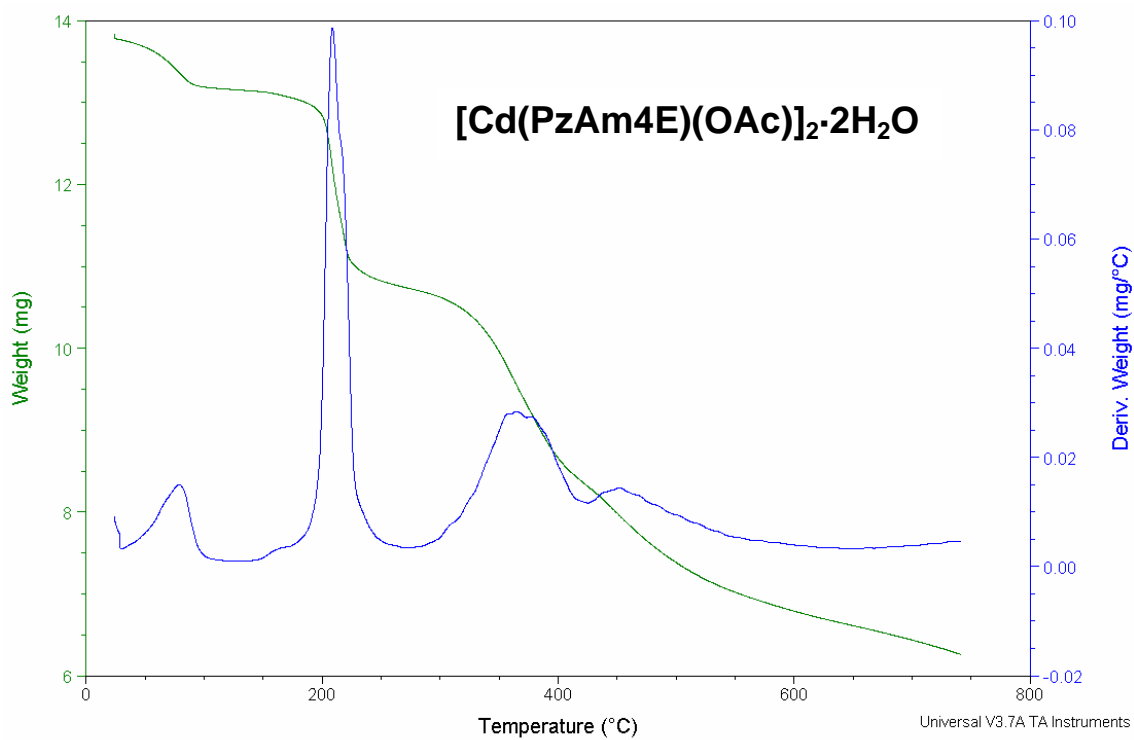
File: C:\...4E-NiCl2\4E-NiCl2.001
Operator: Sergio
Run Date: 31-Mar-04 12:56
Instrument: AutoTGA 2950HR V5.3C

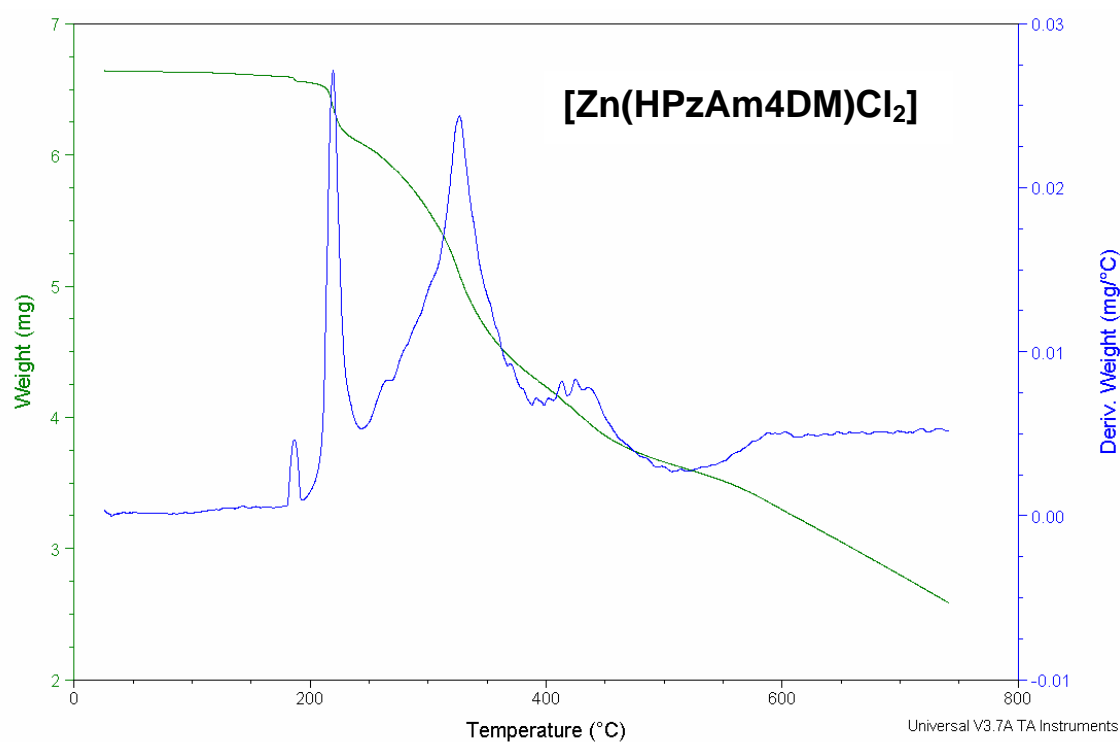
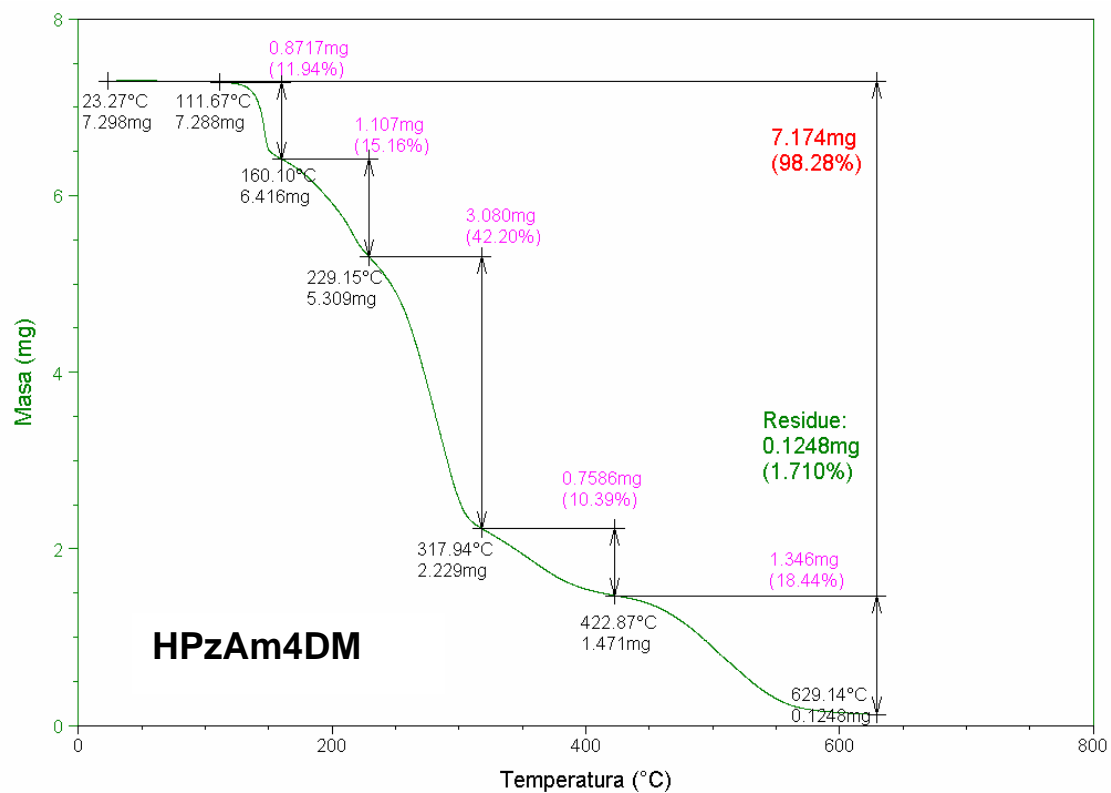


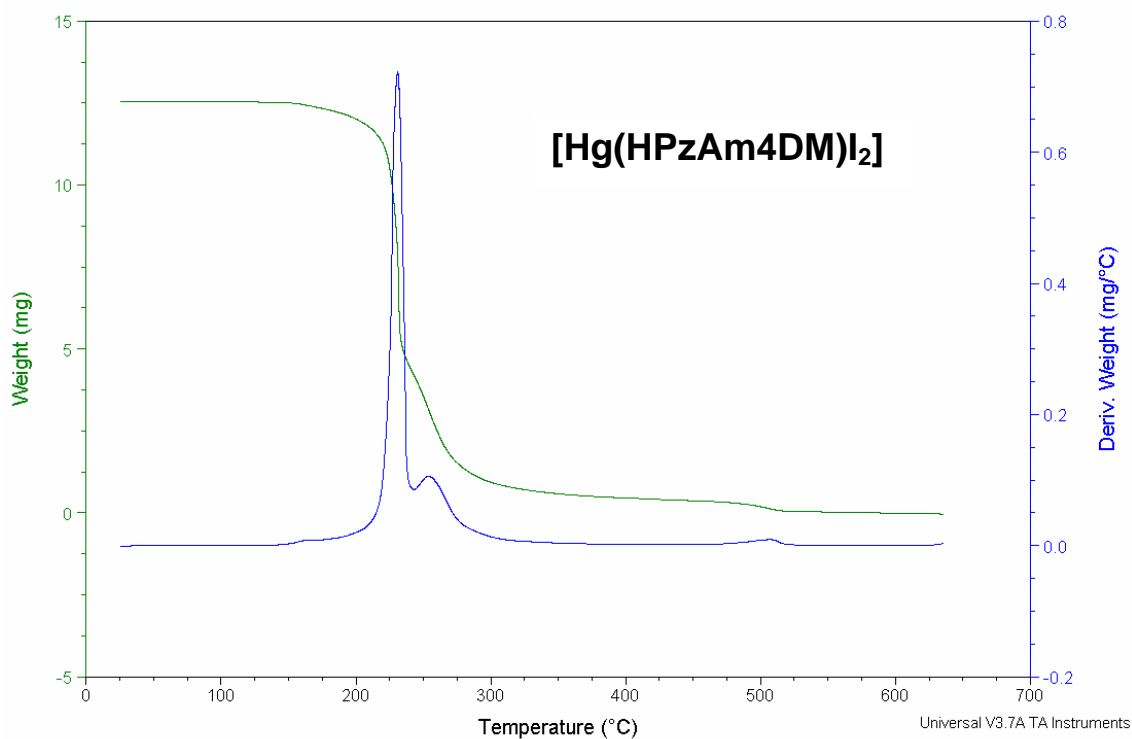
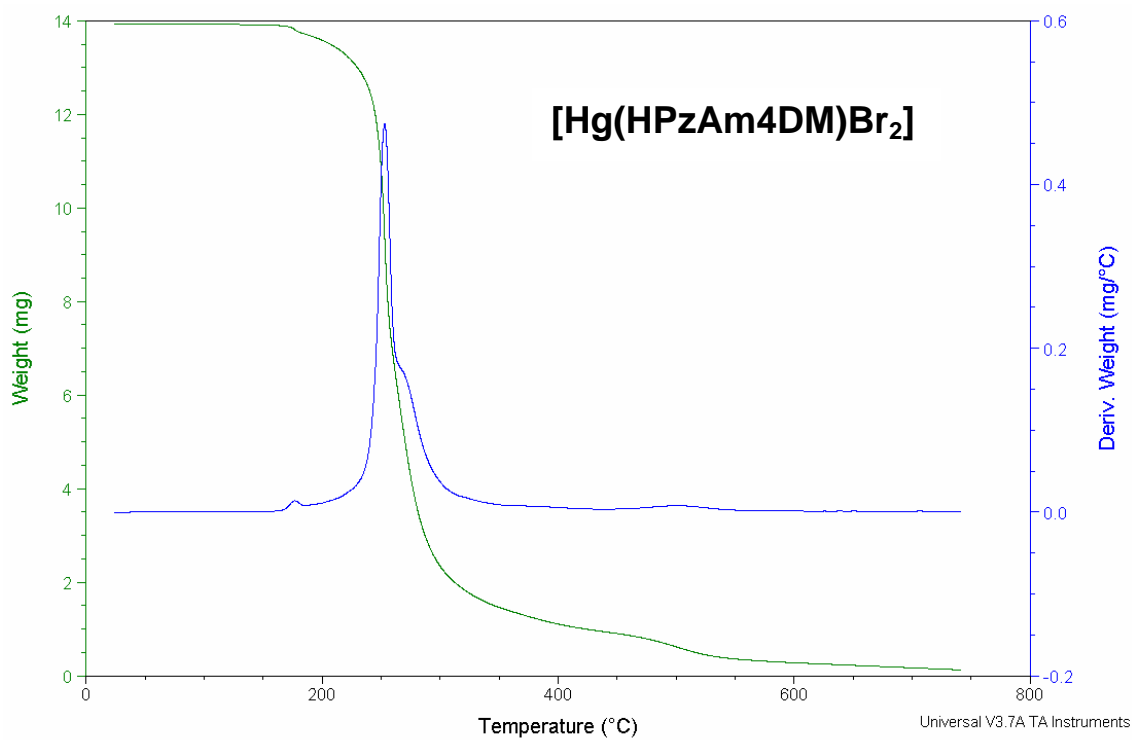


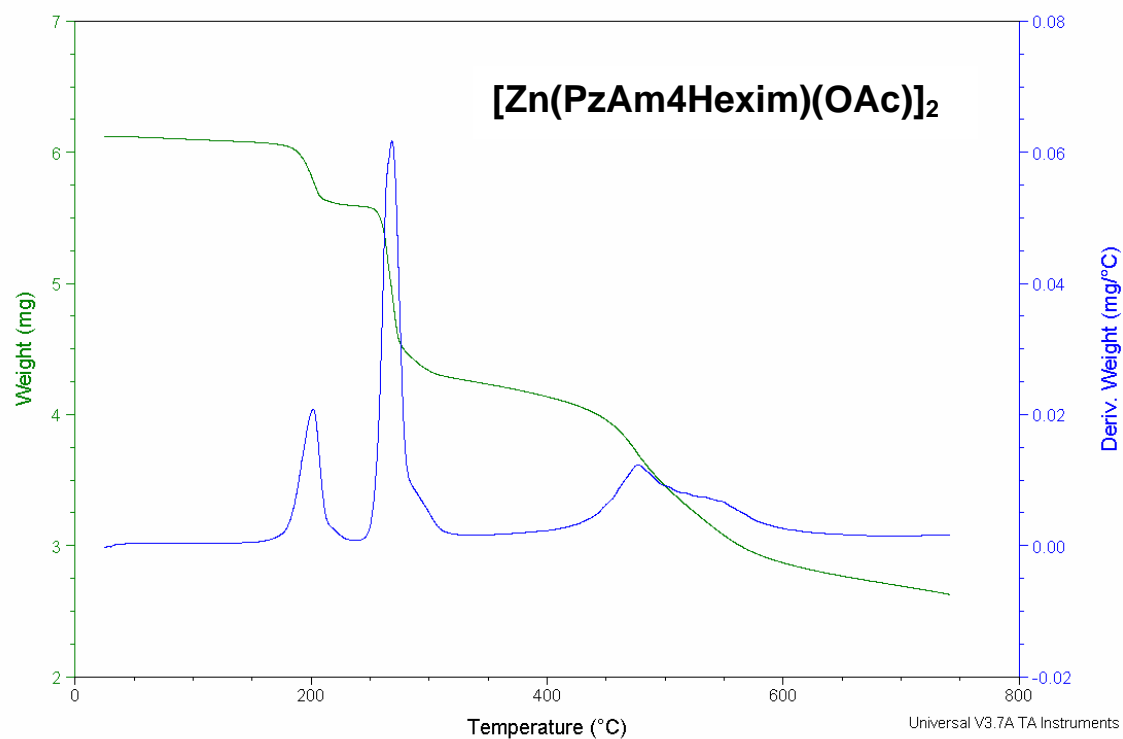
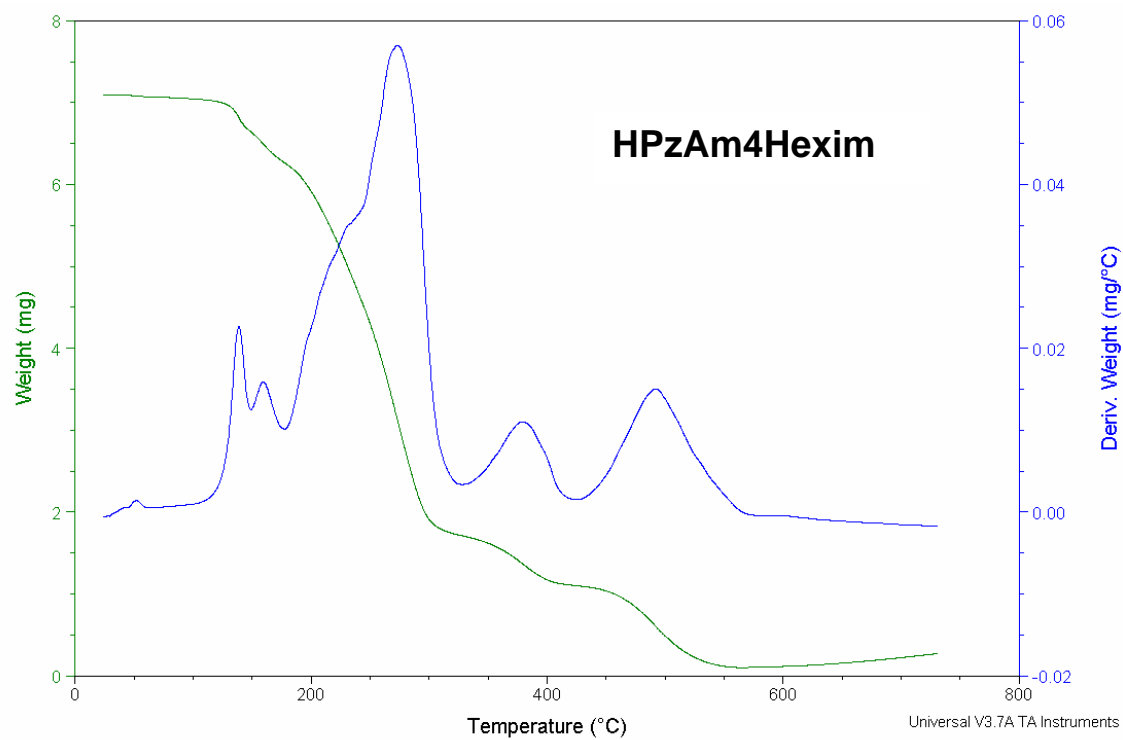


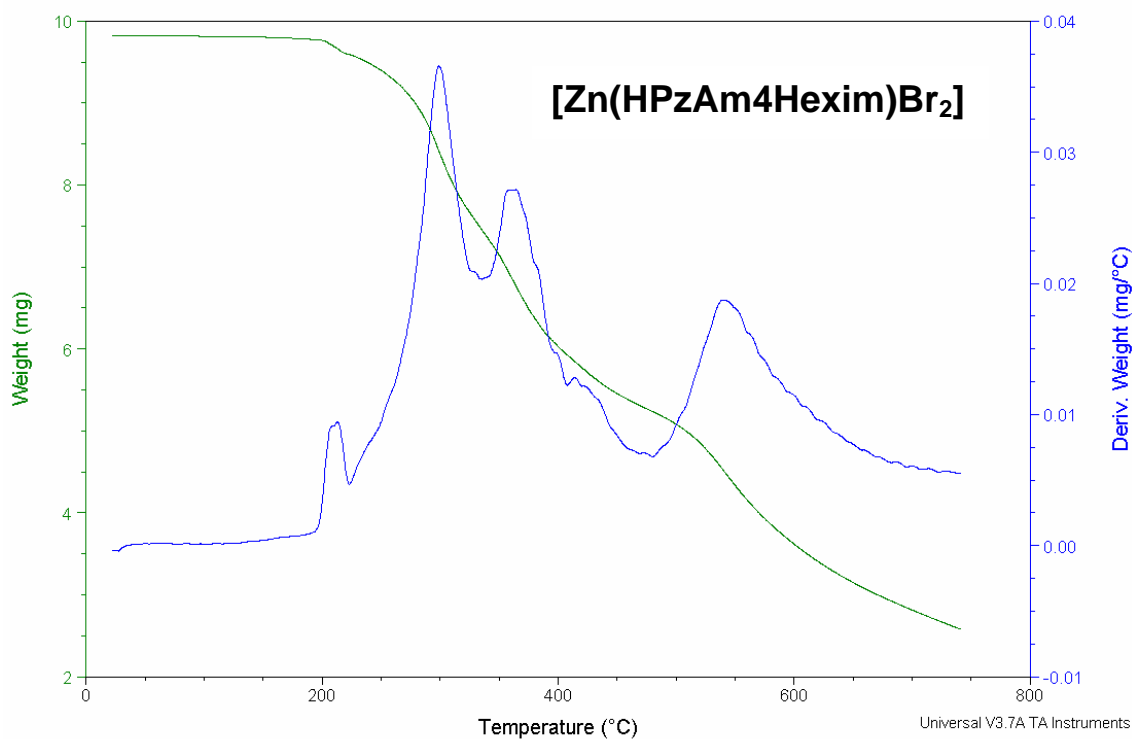
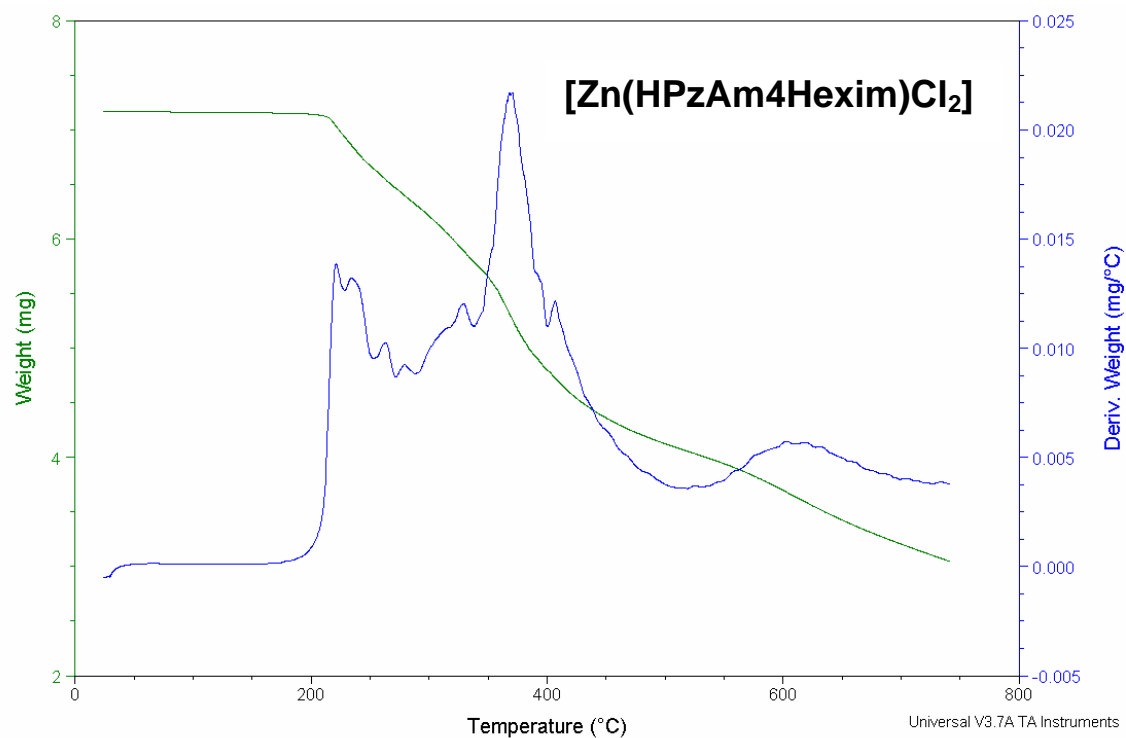


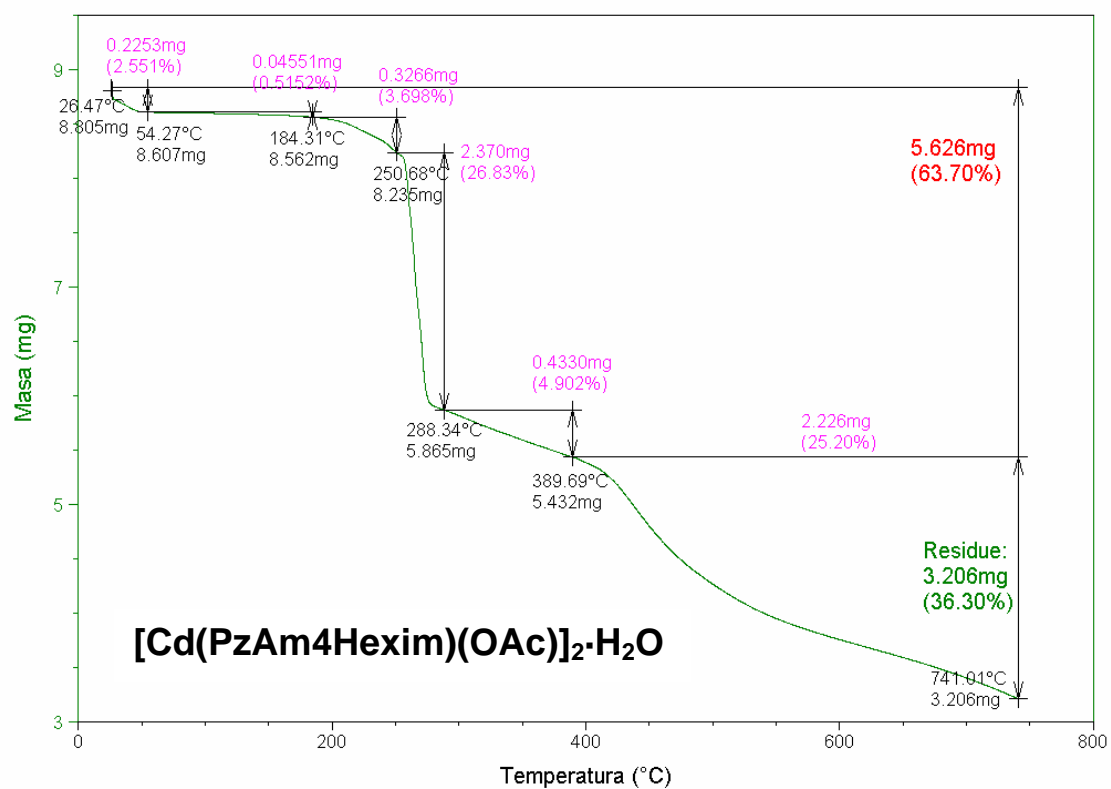




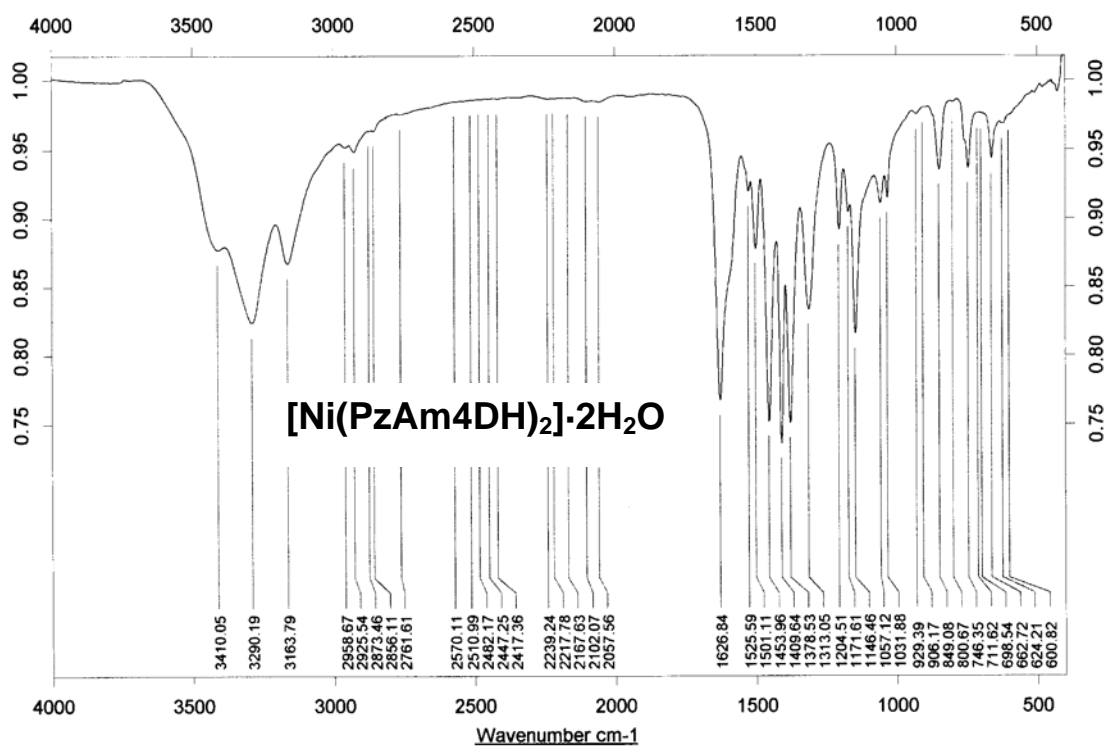
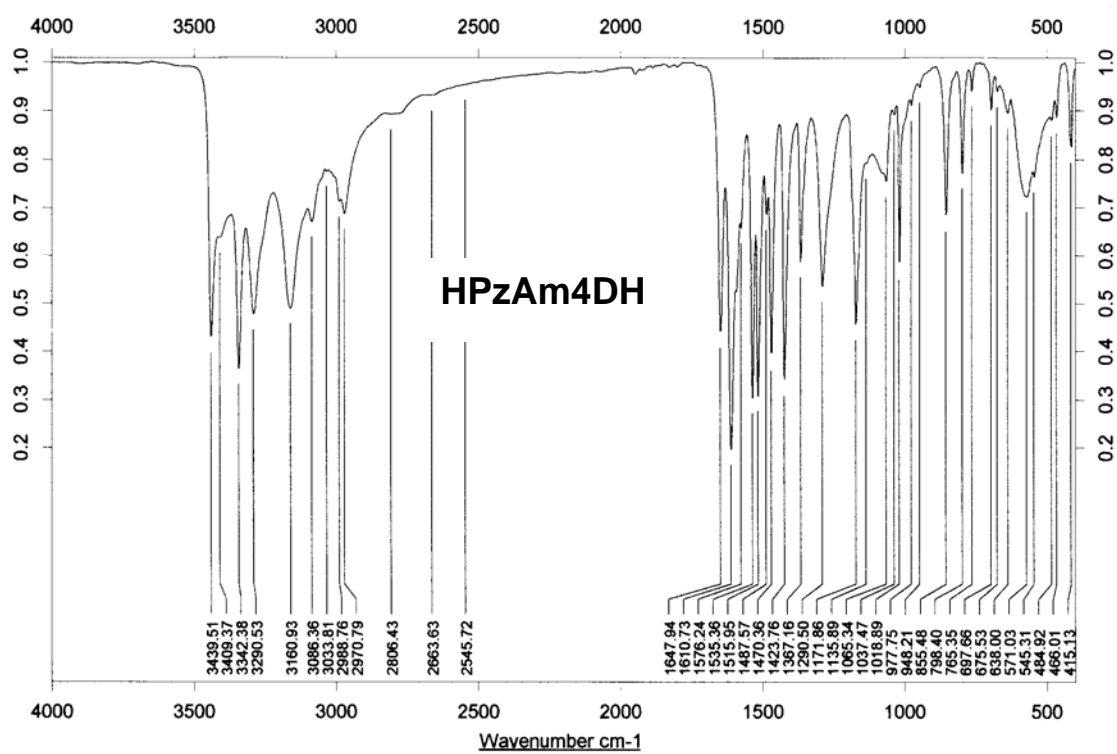


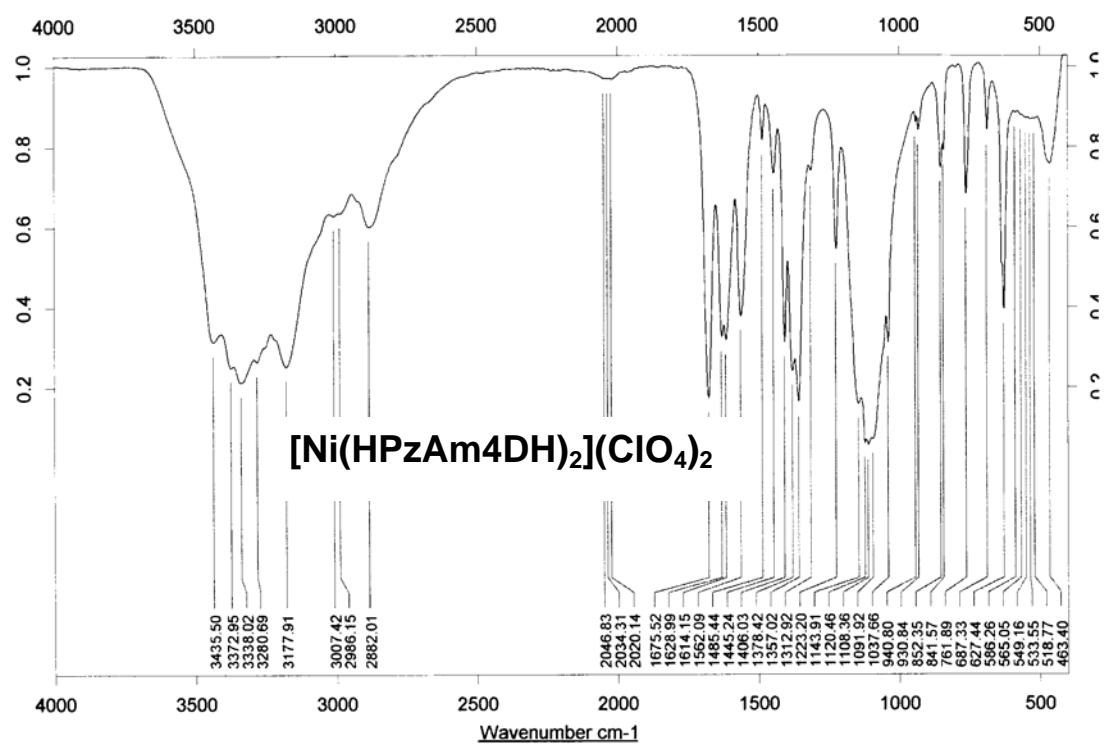


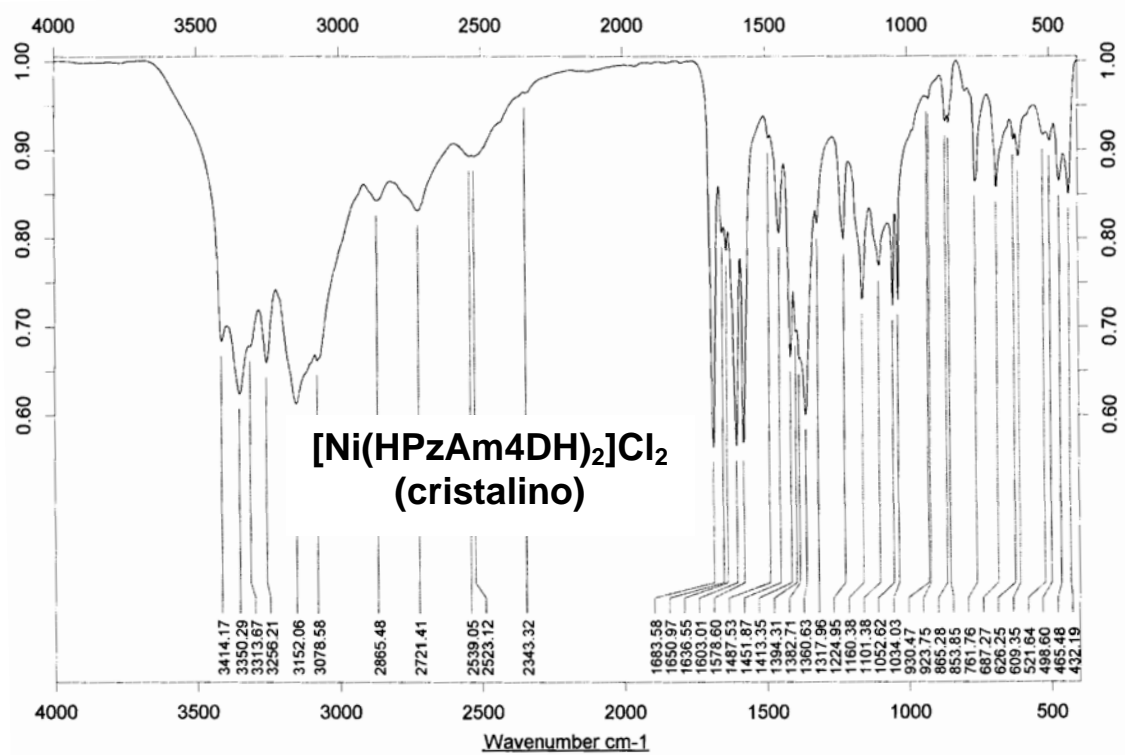
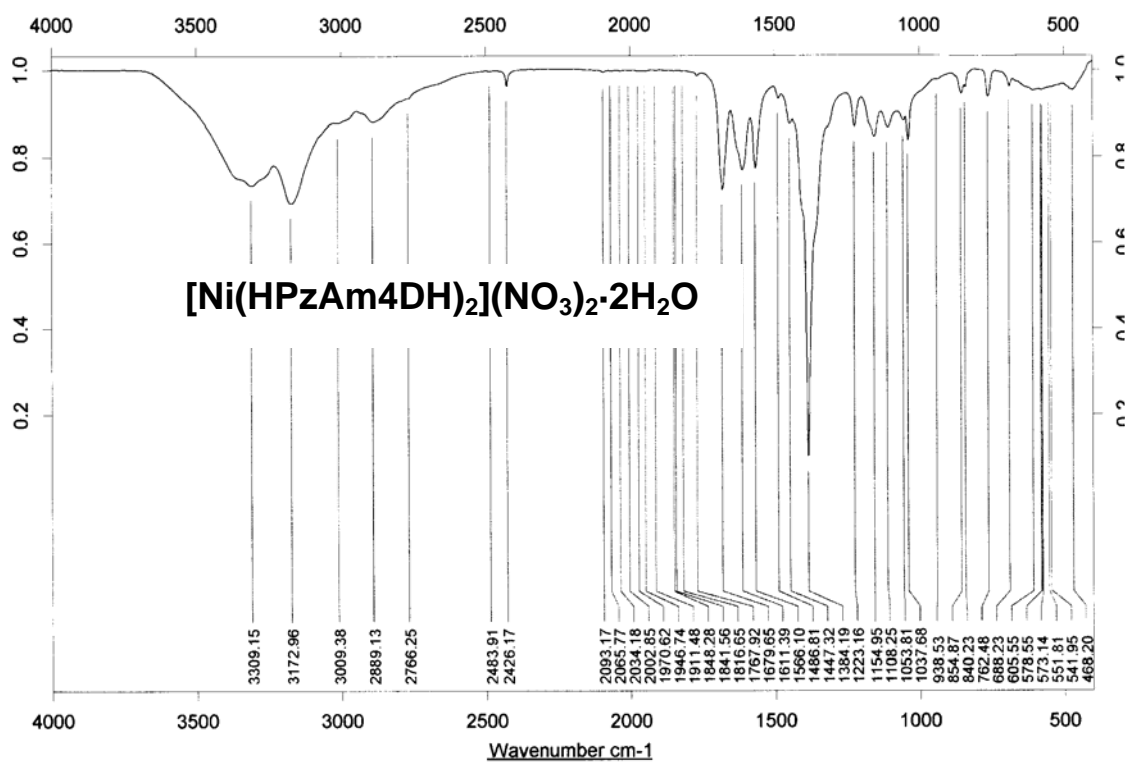


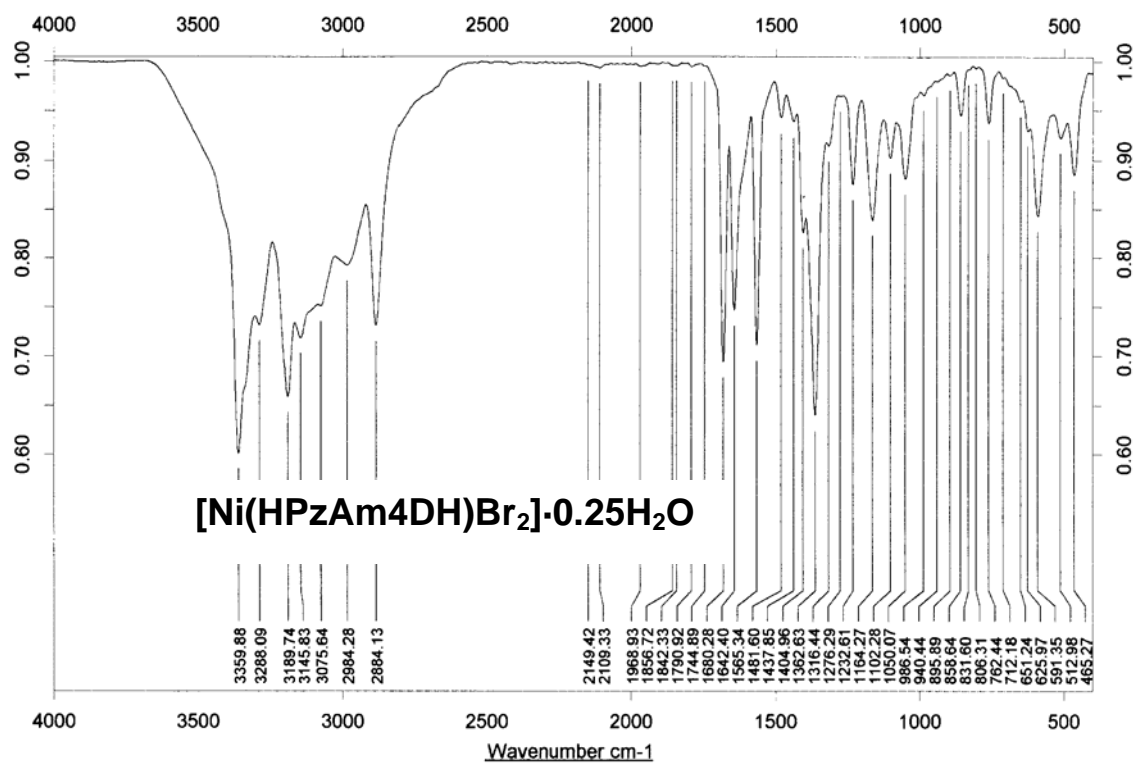
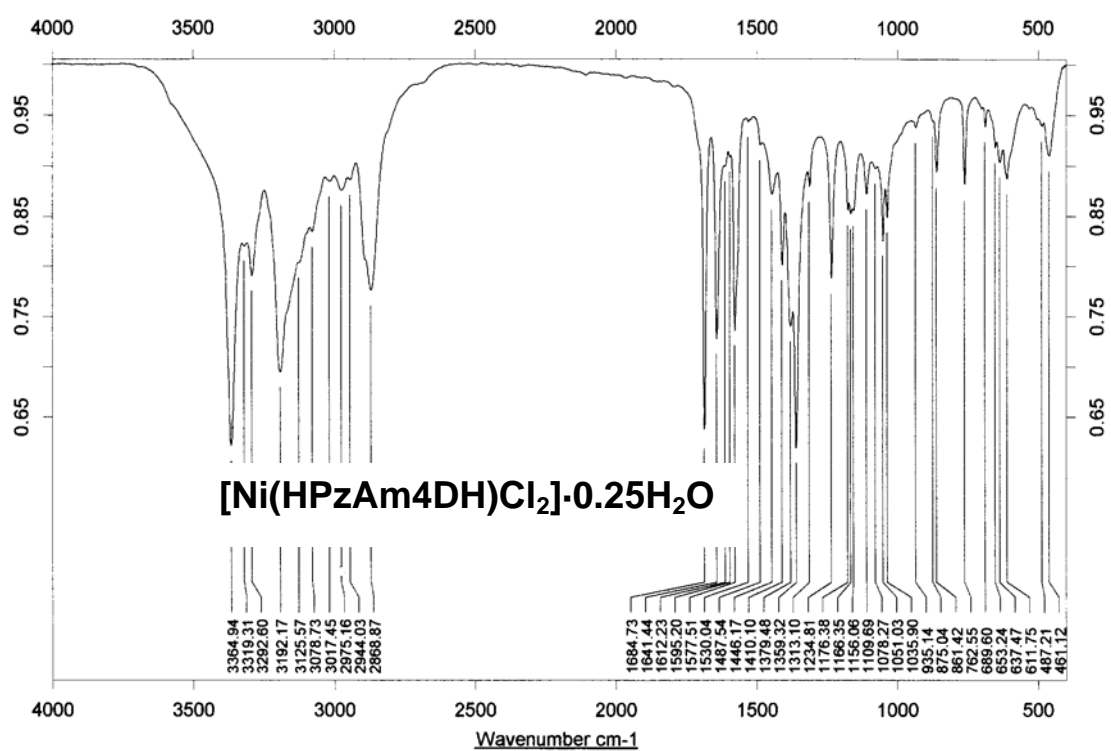


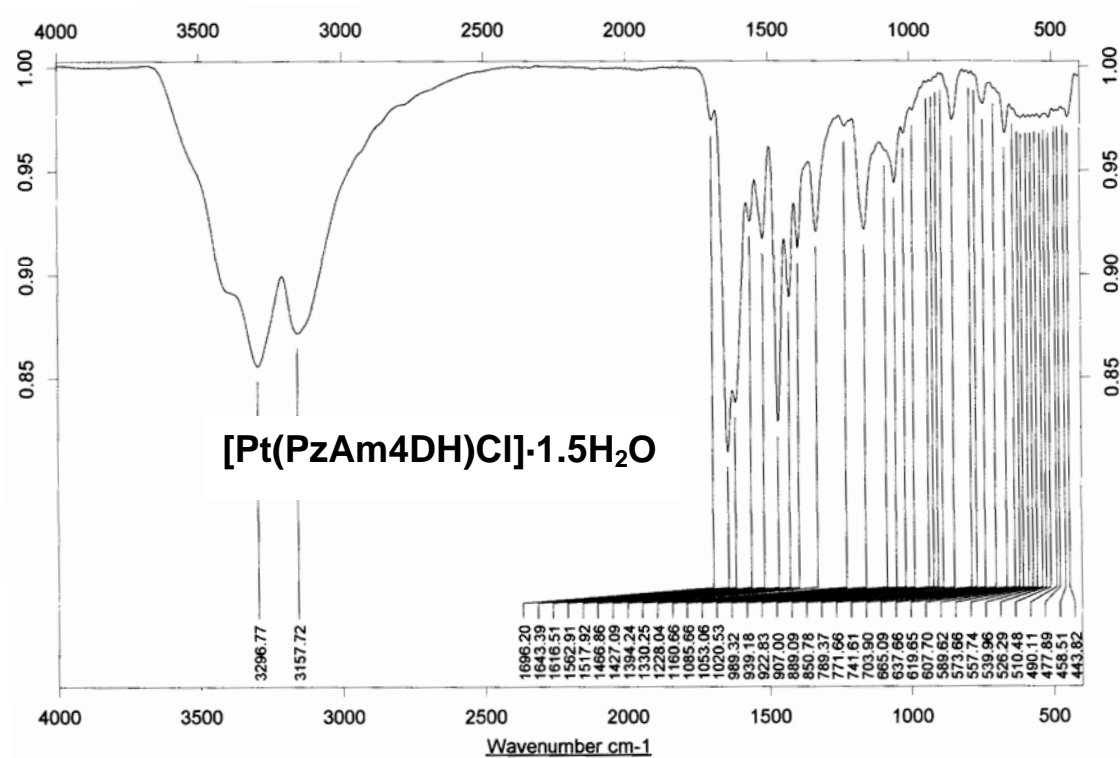
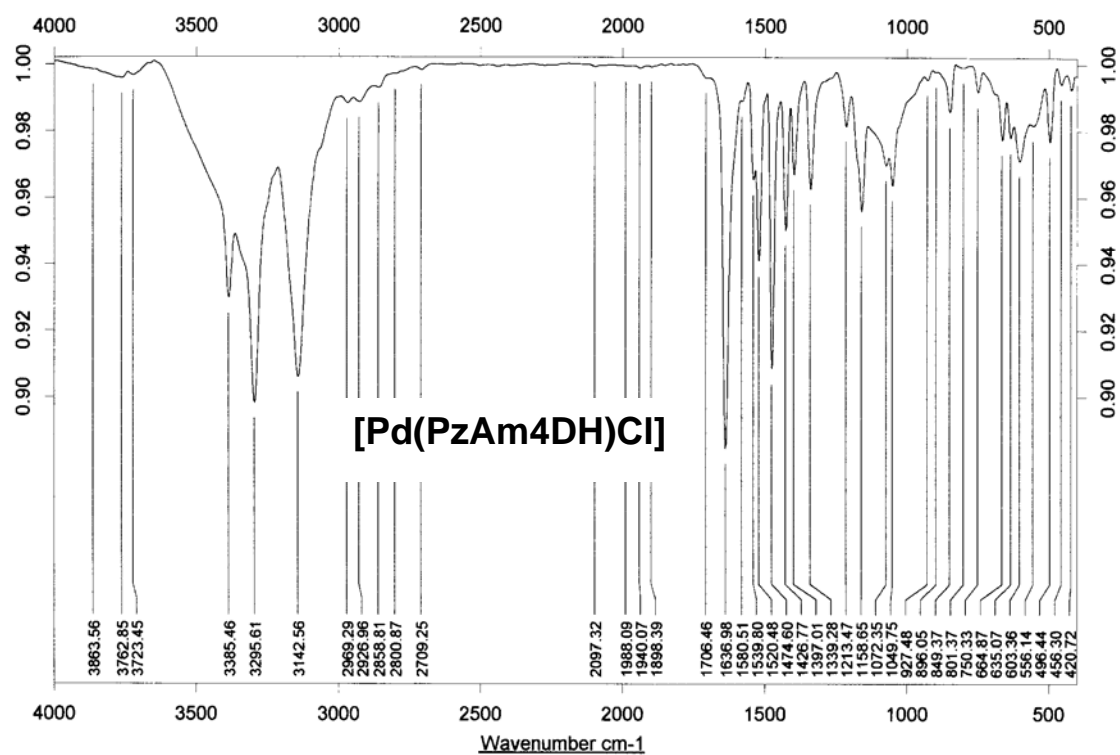
Espectros infrarrojos – IR medio

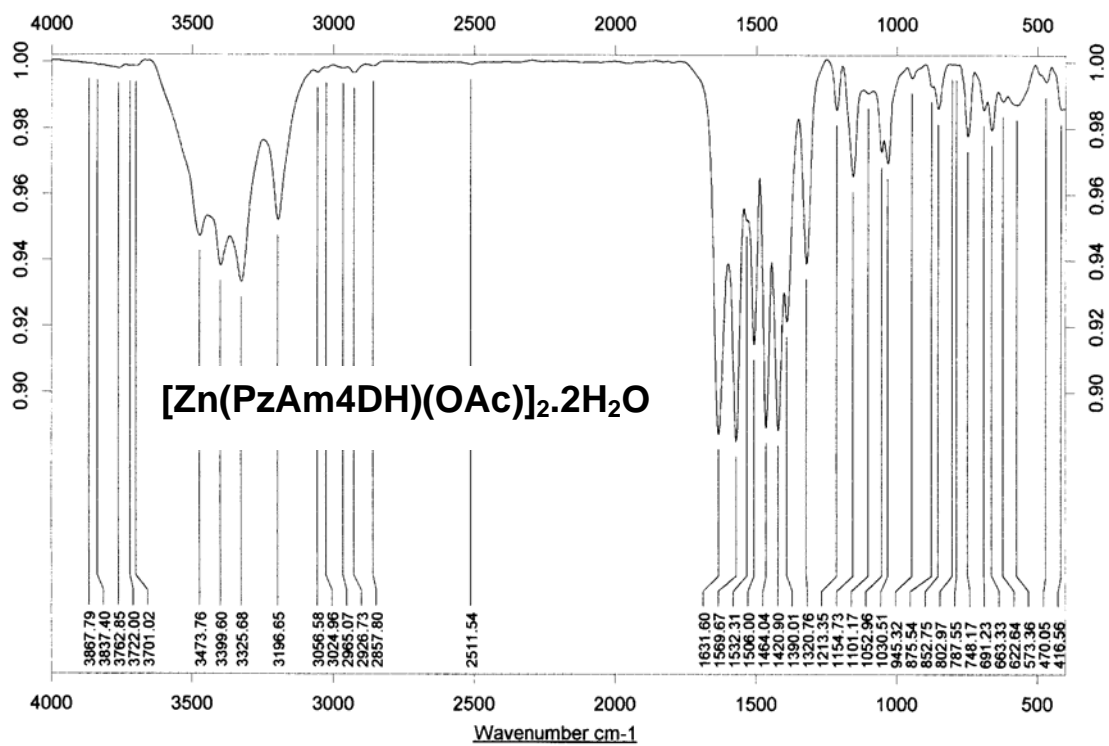
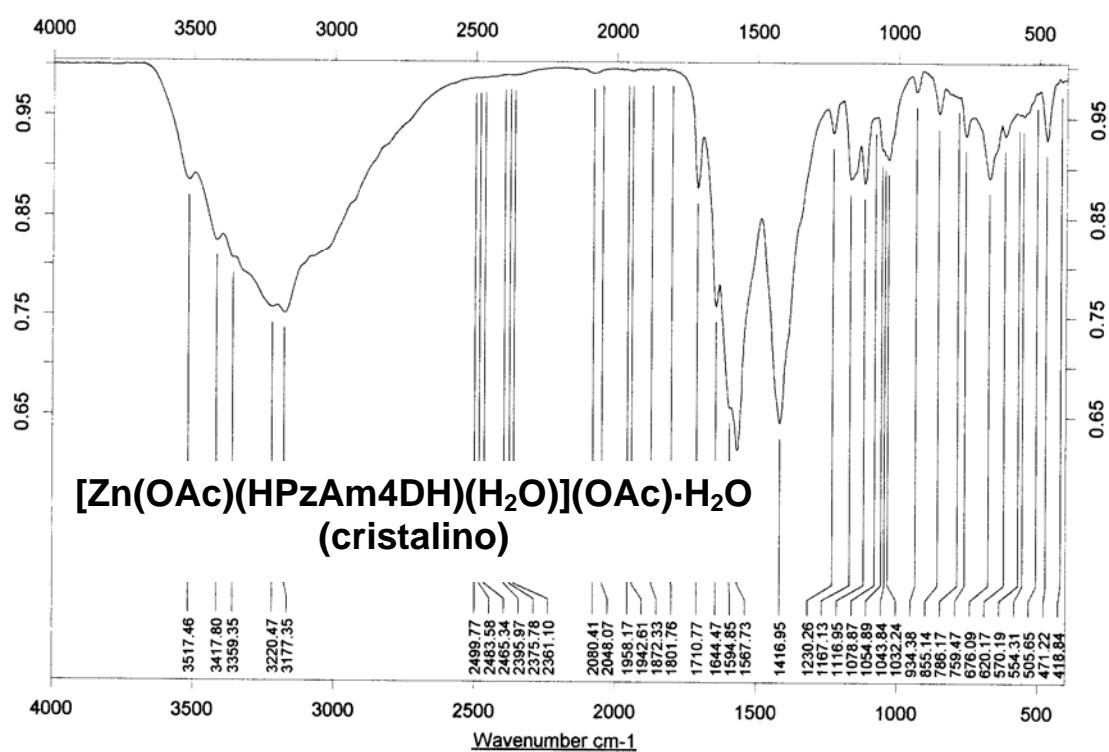


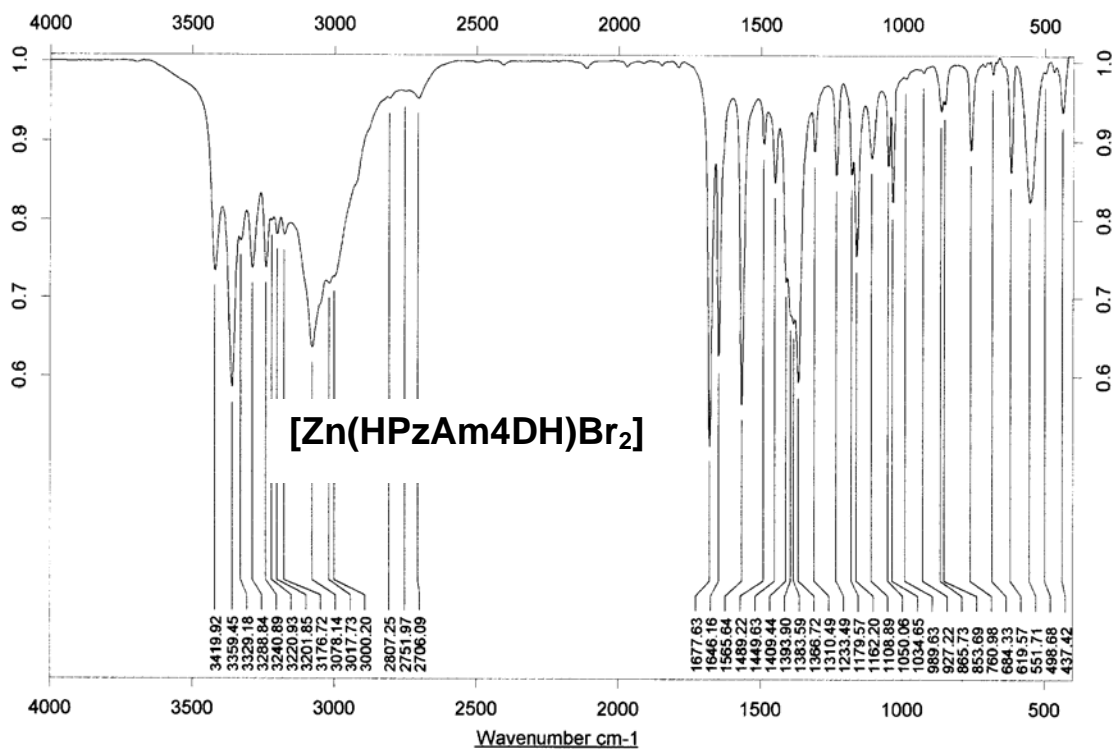
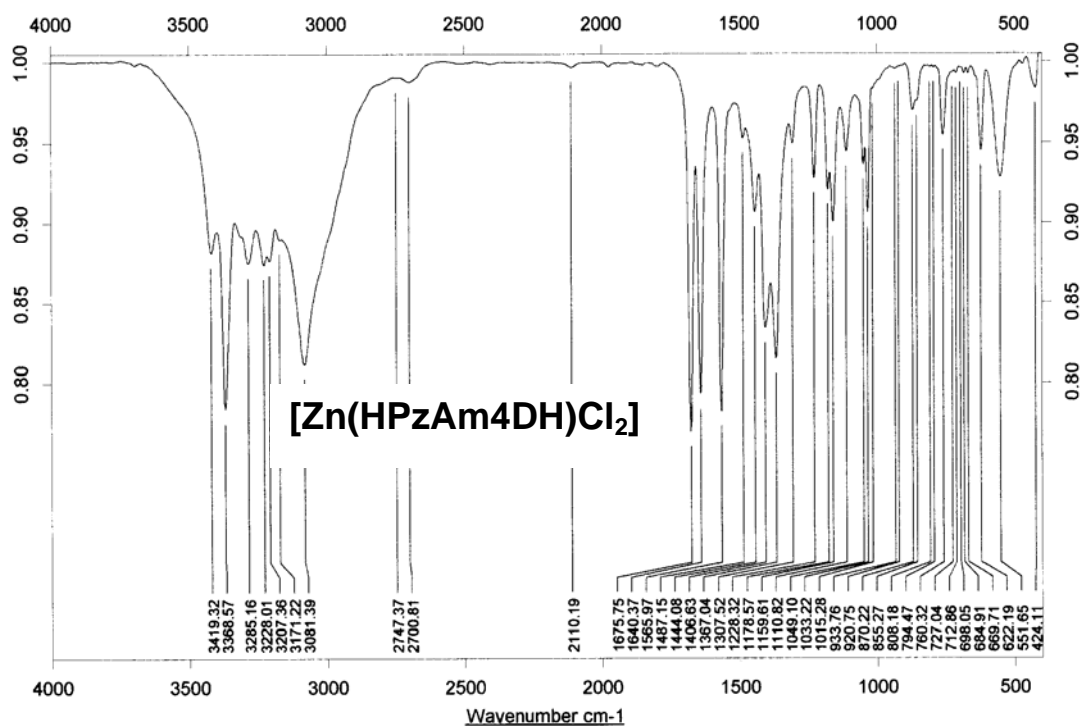


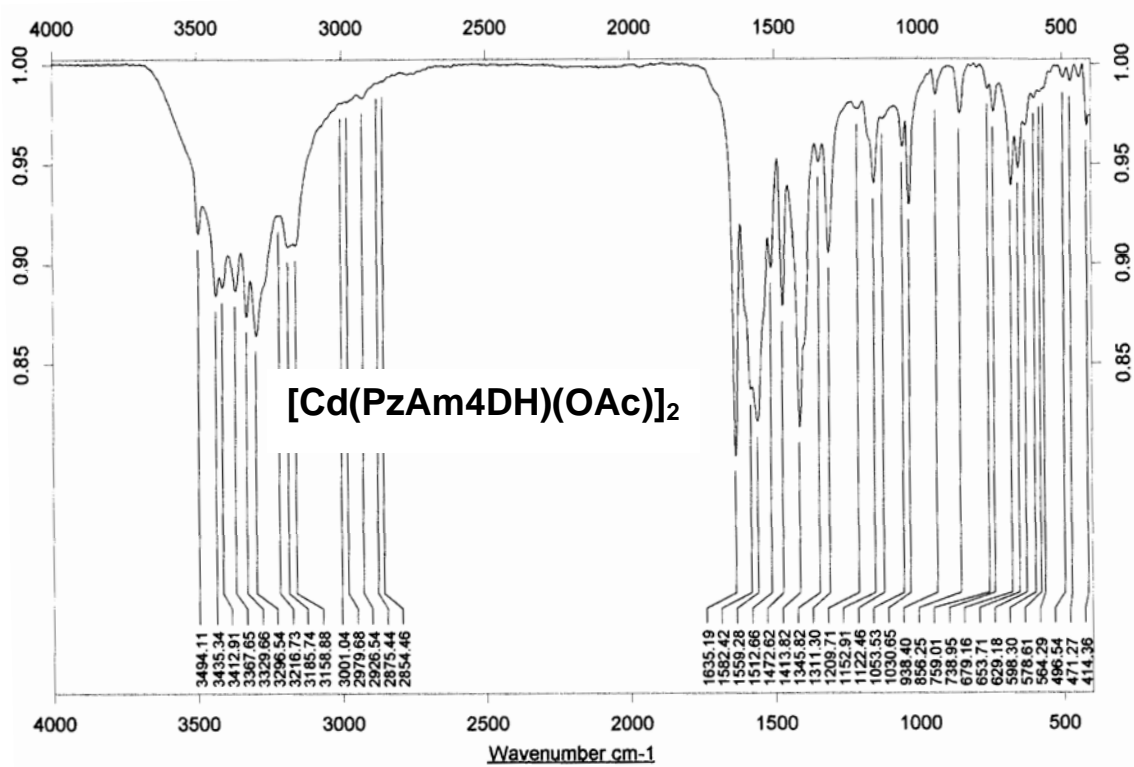
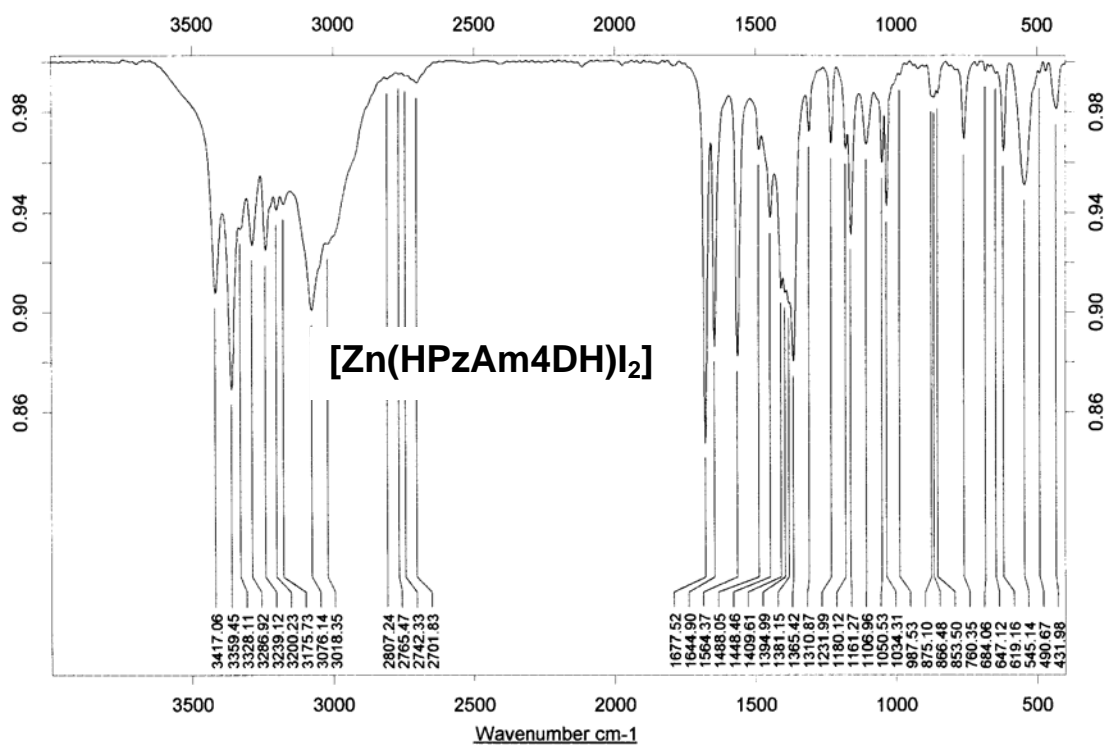


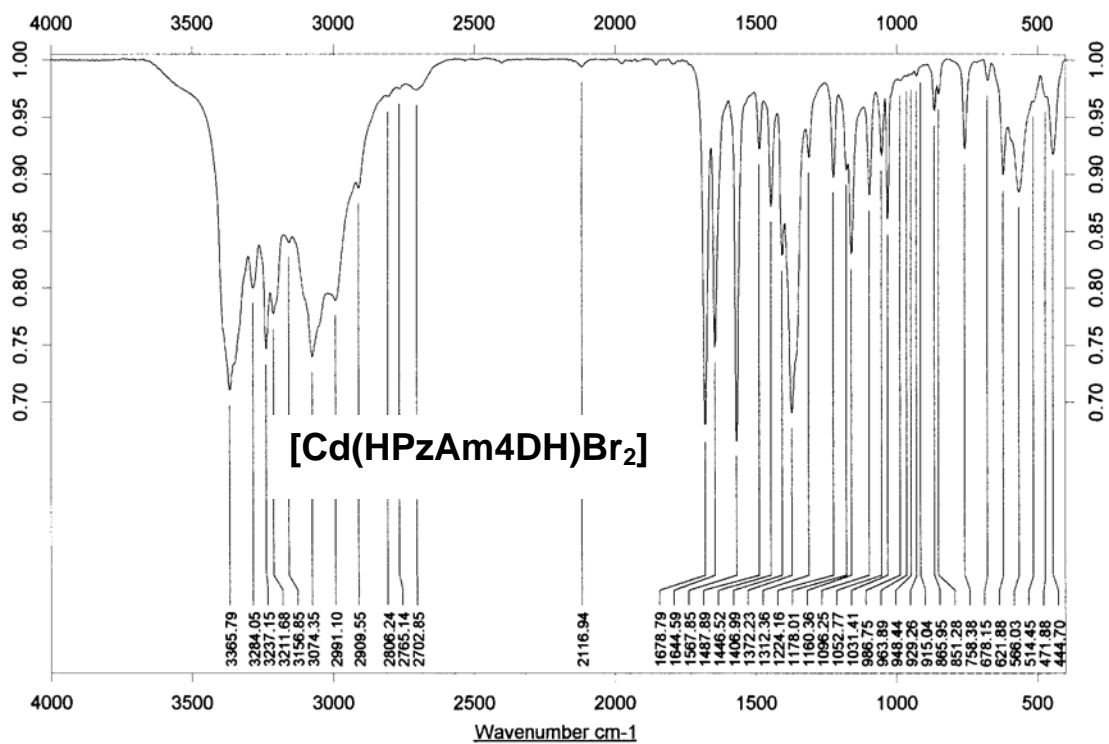
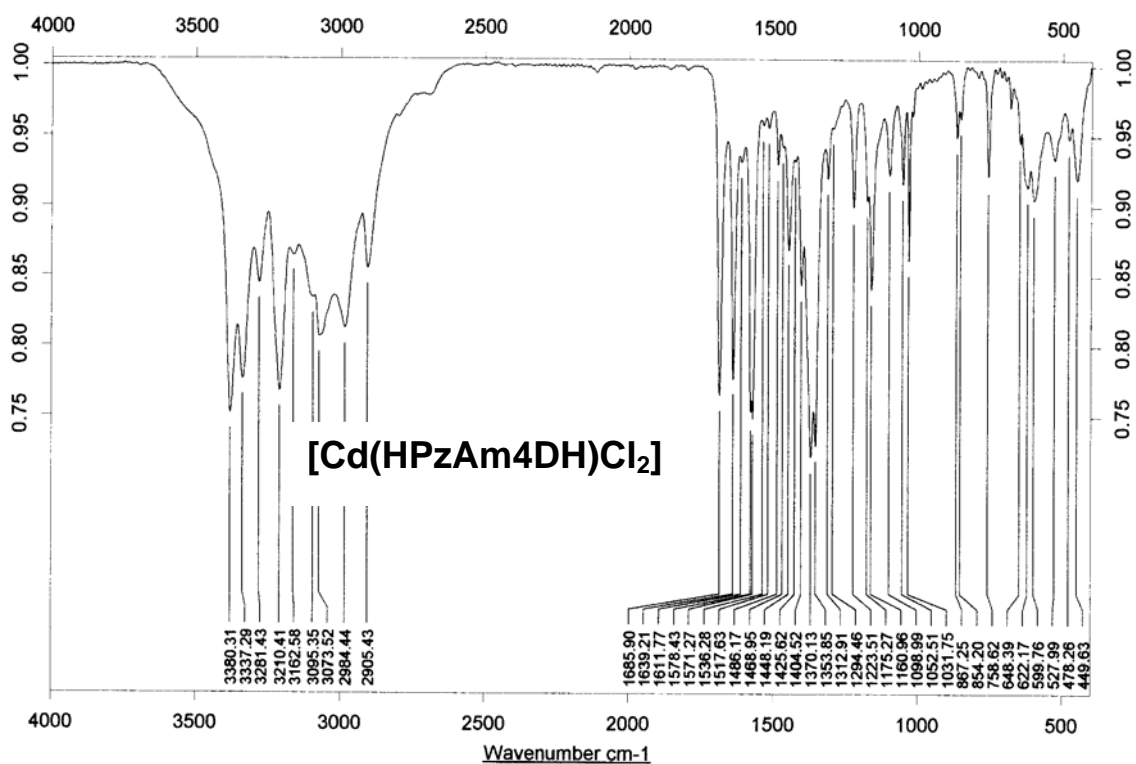


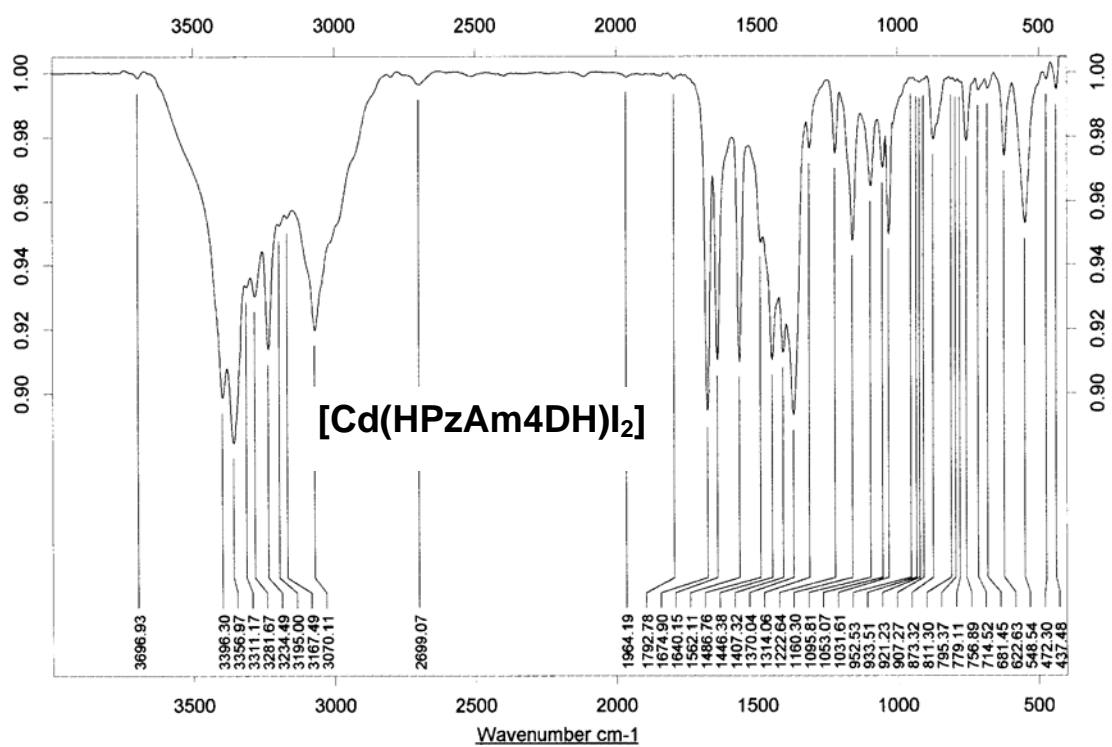
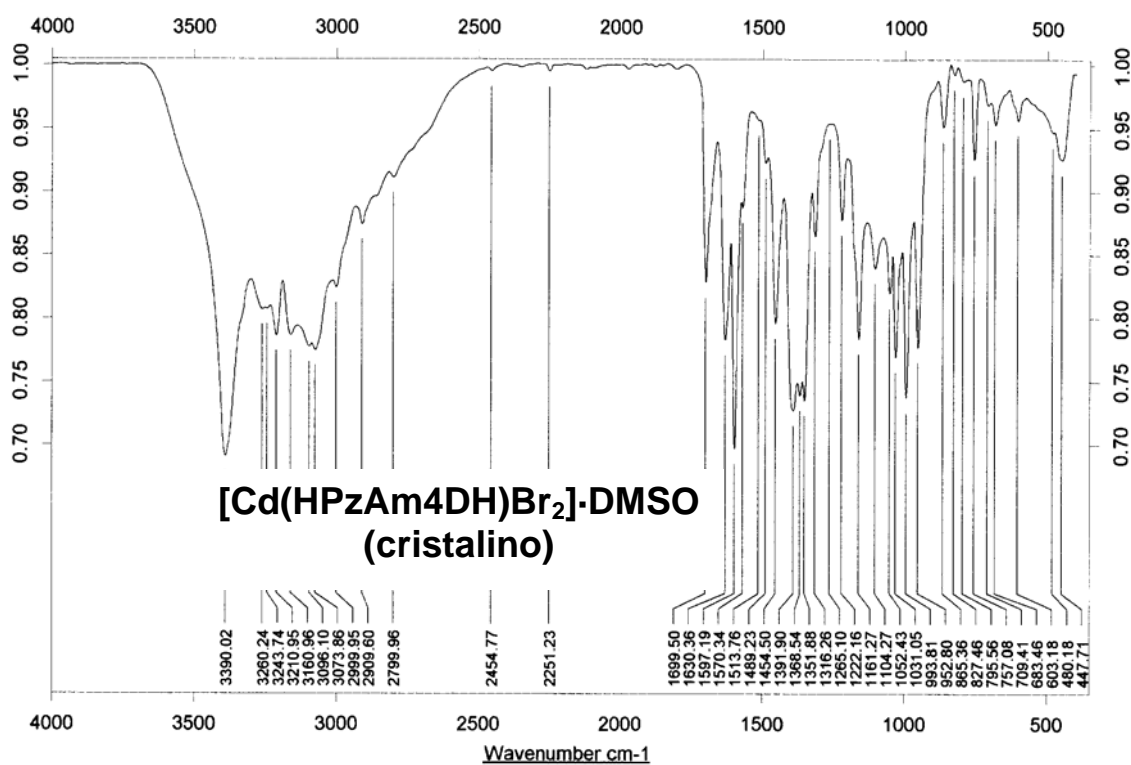


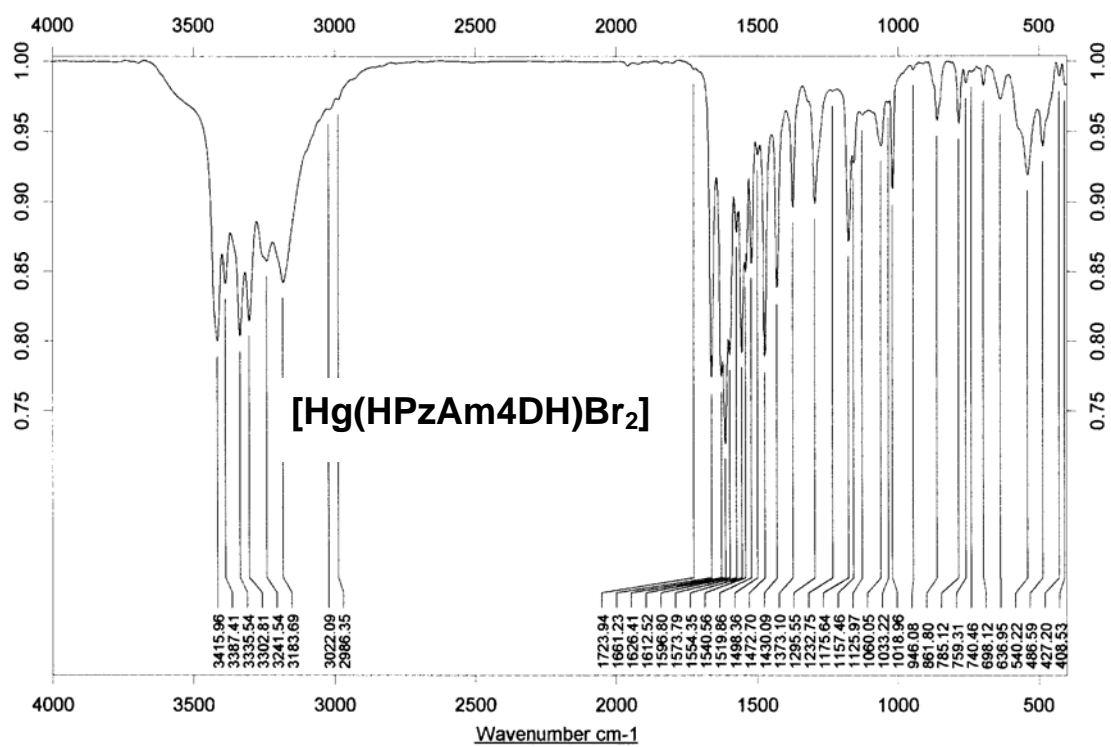
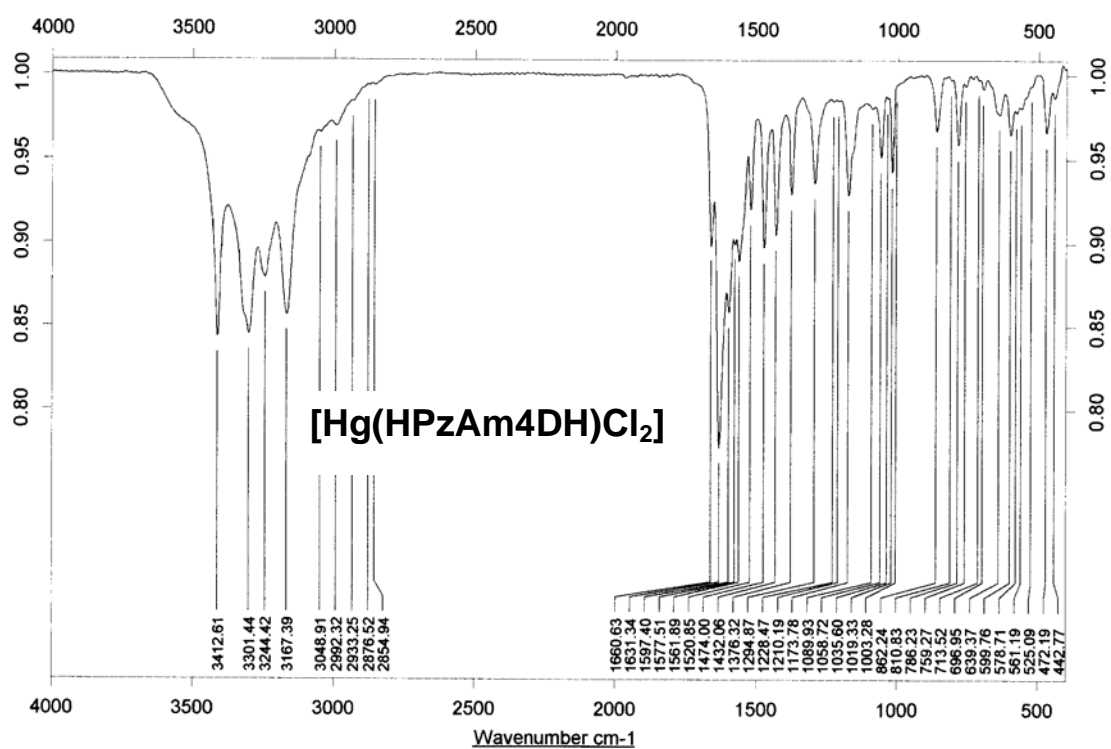


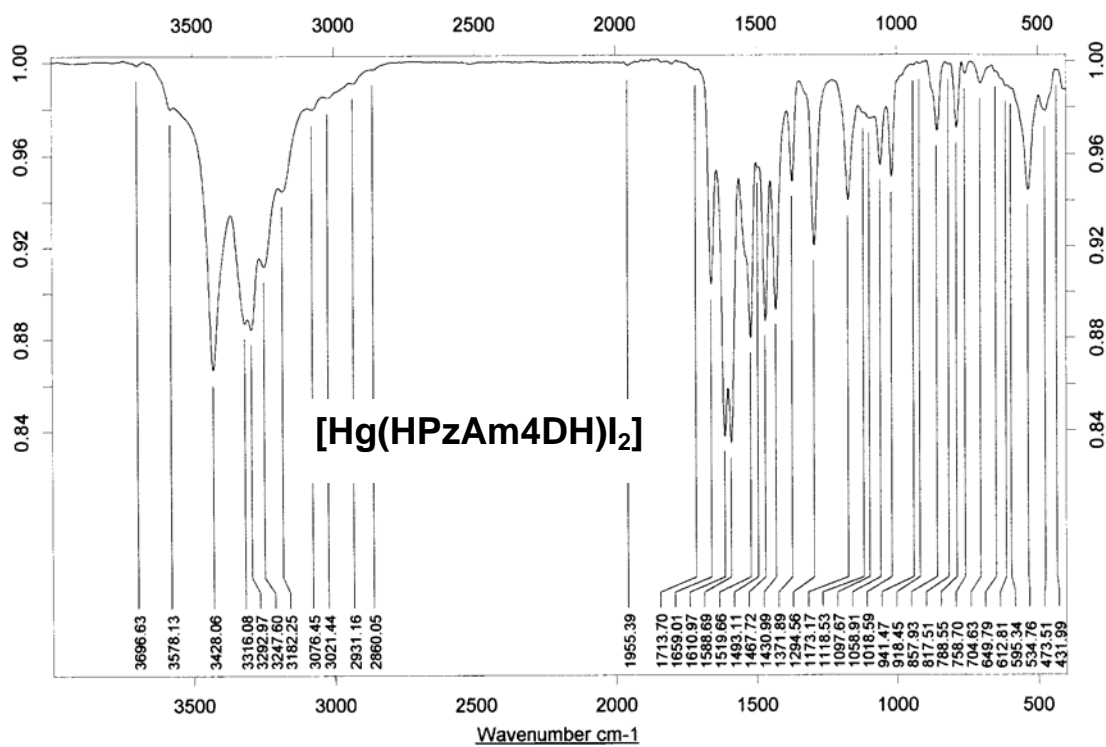


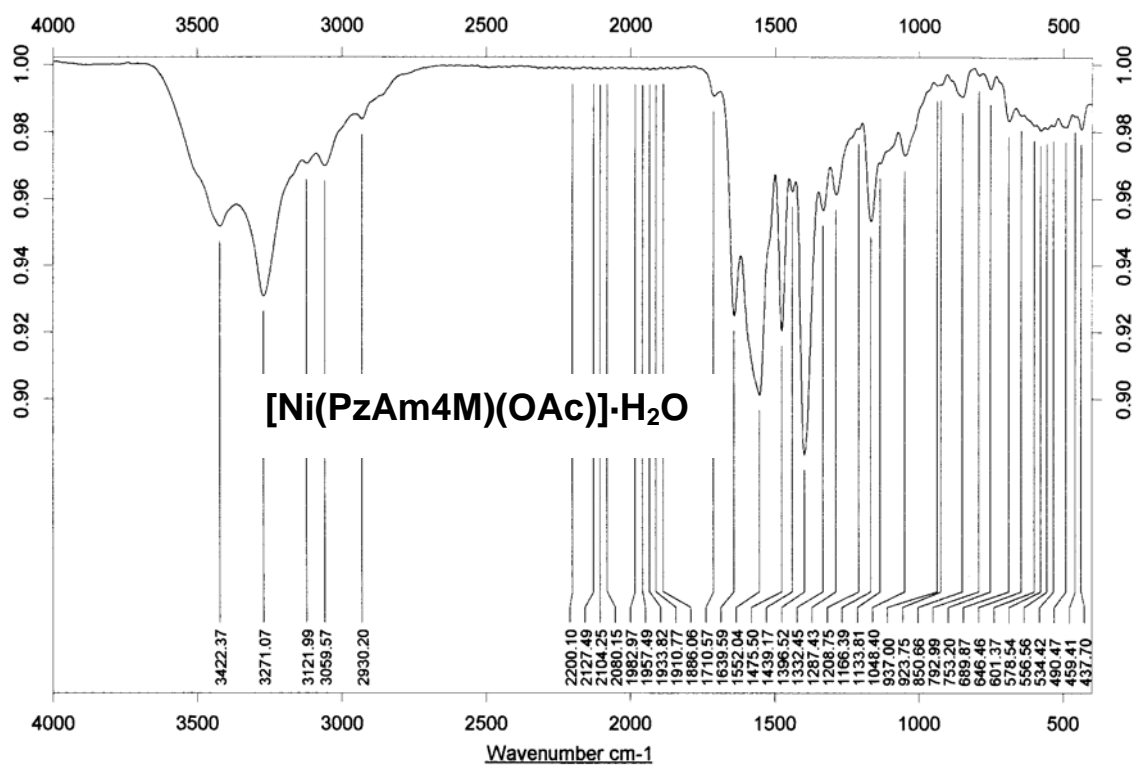
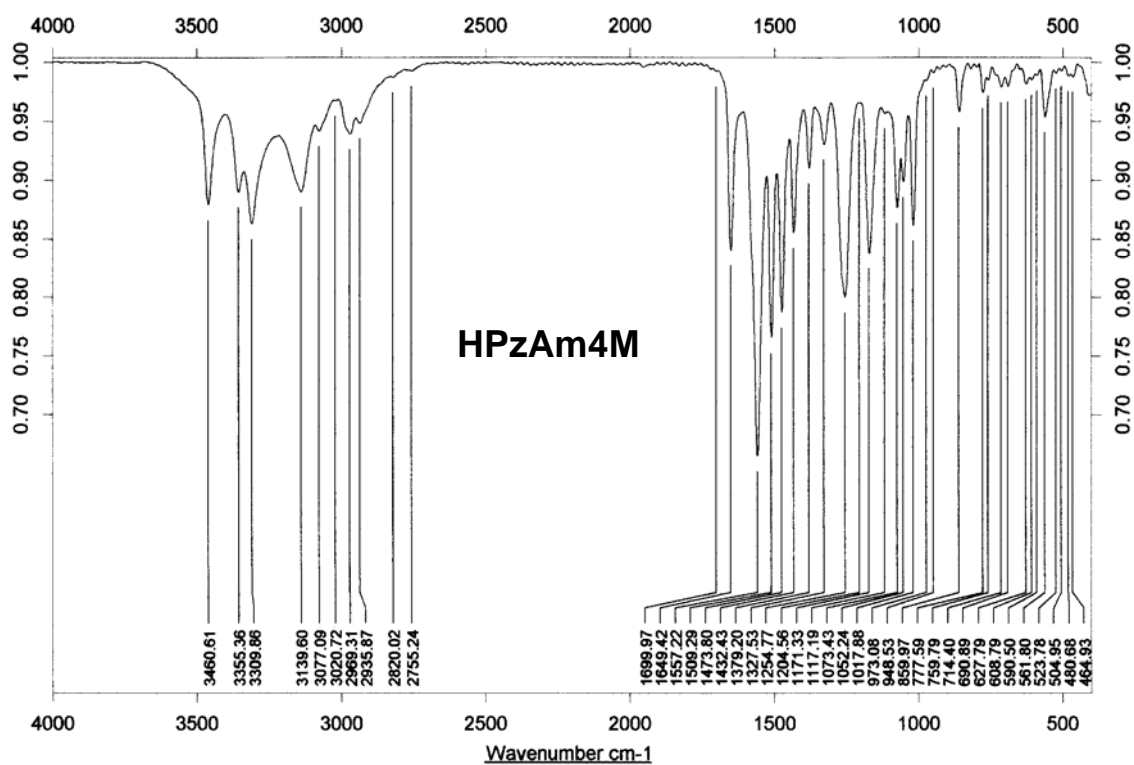


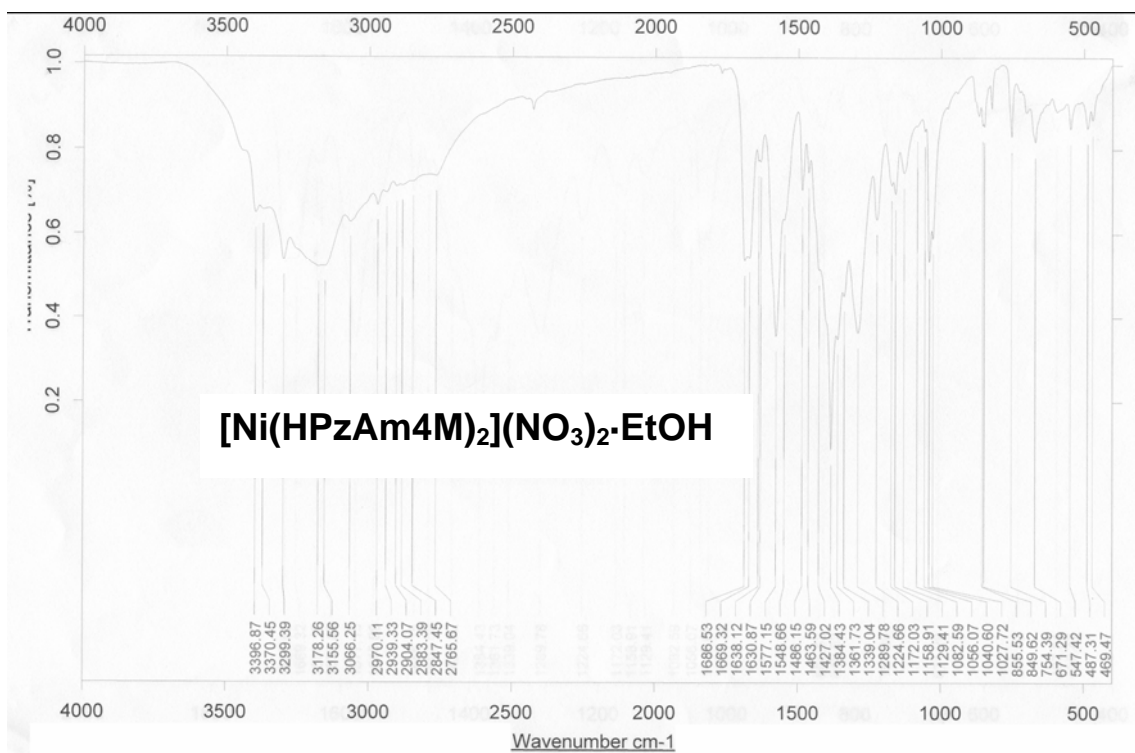
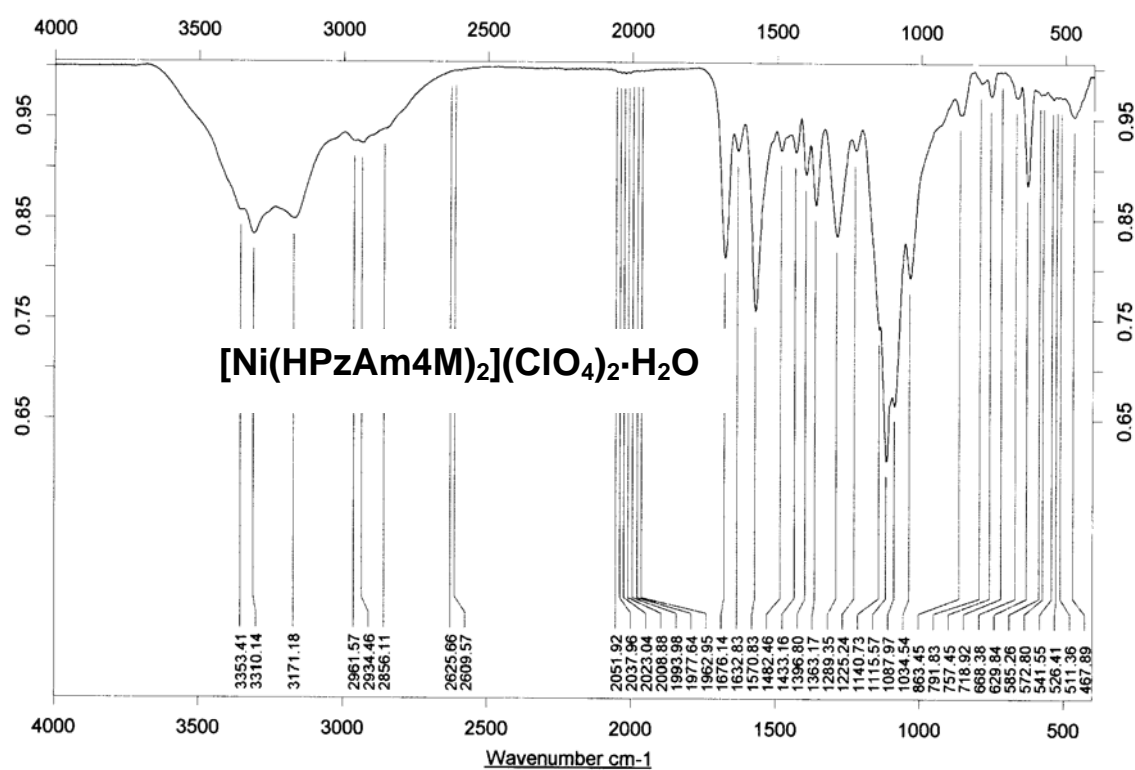


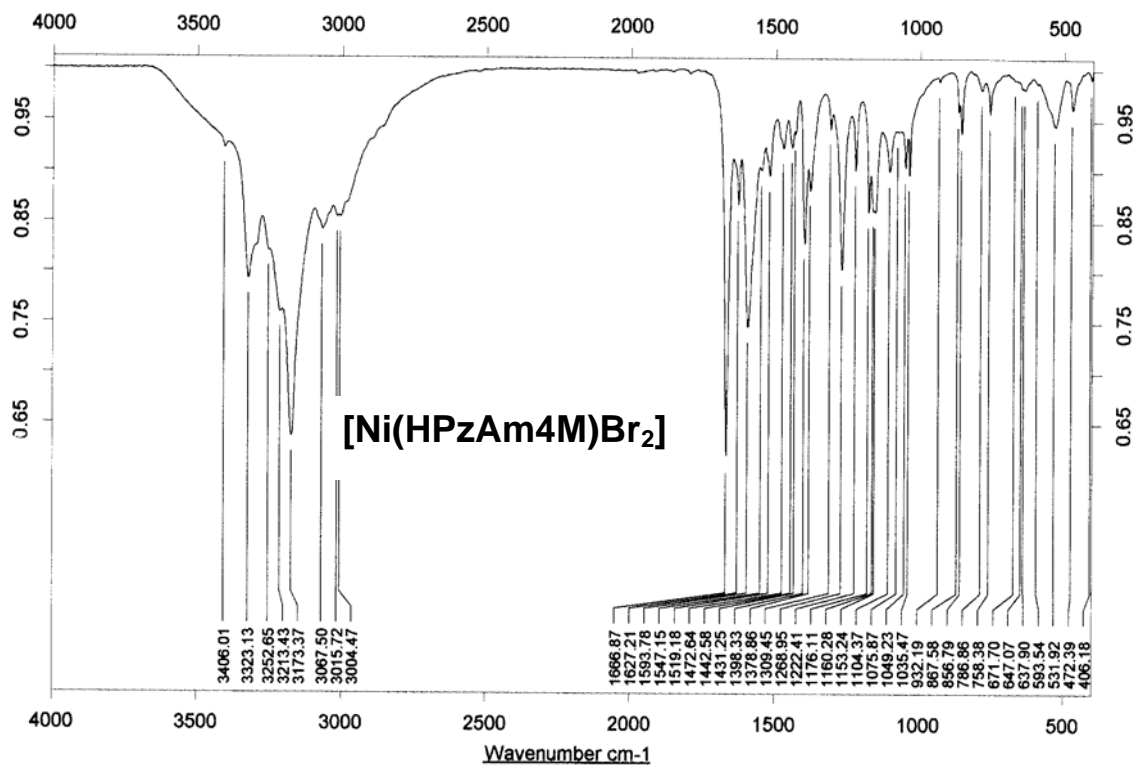
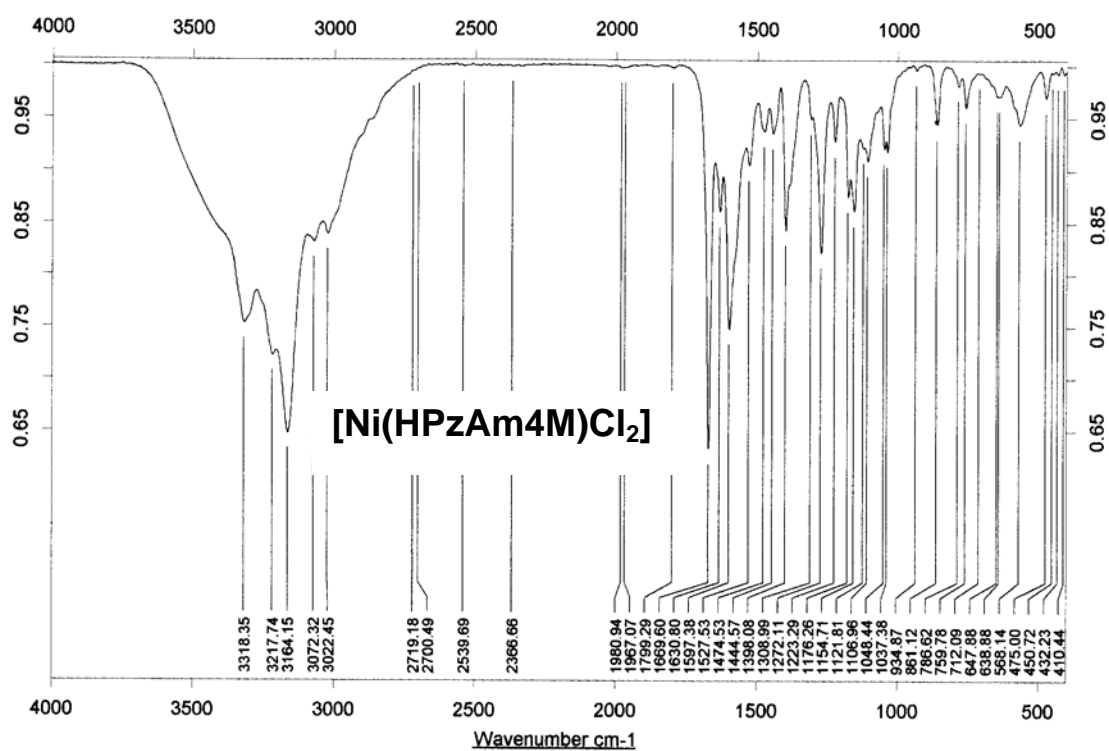


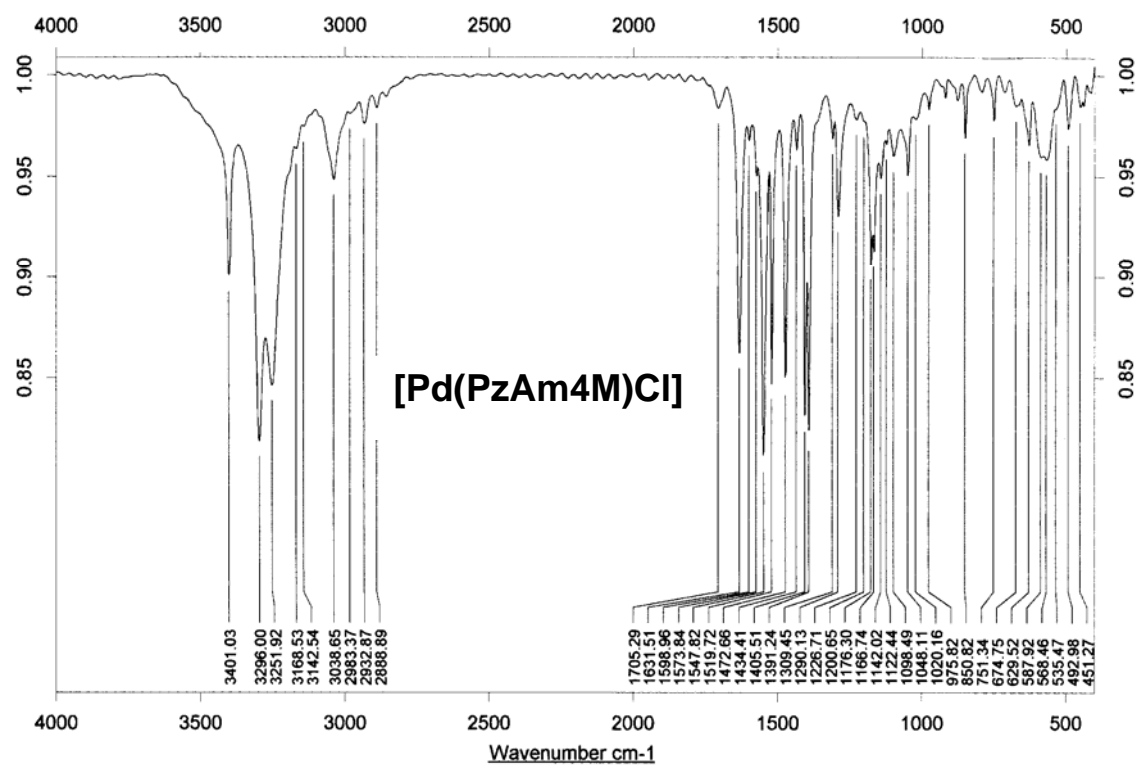
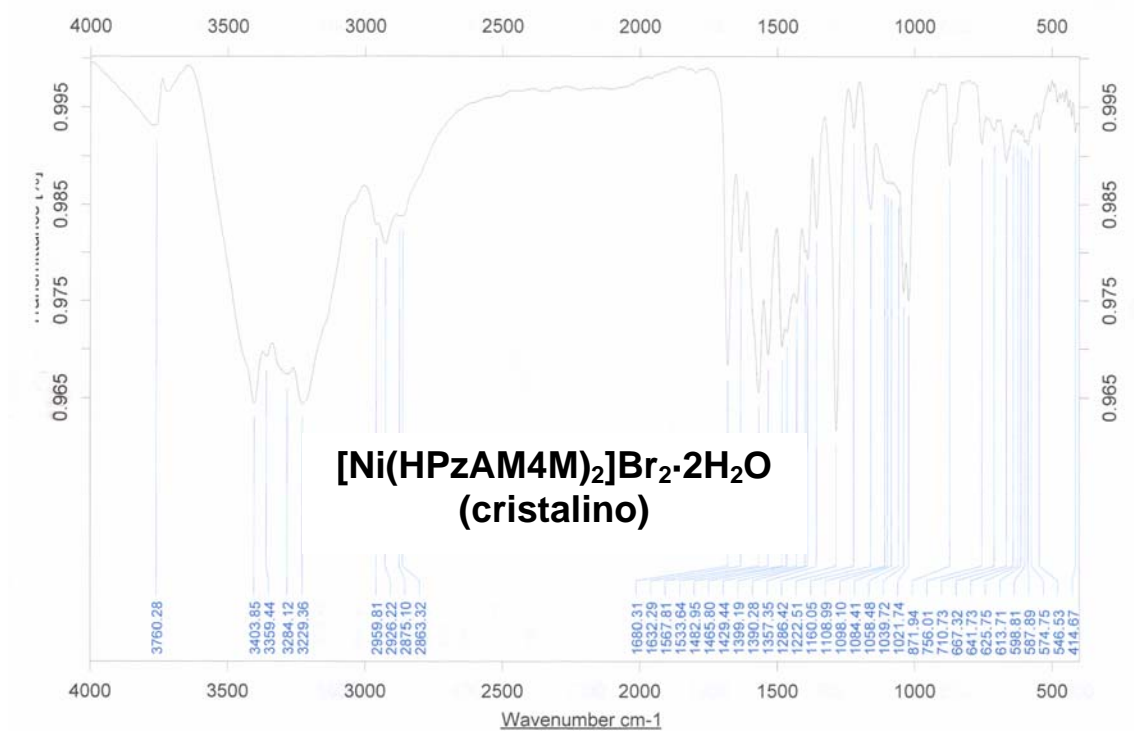


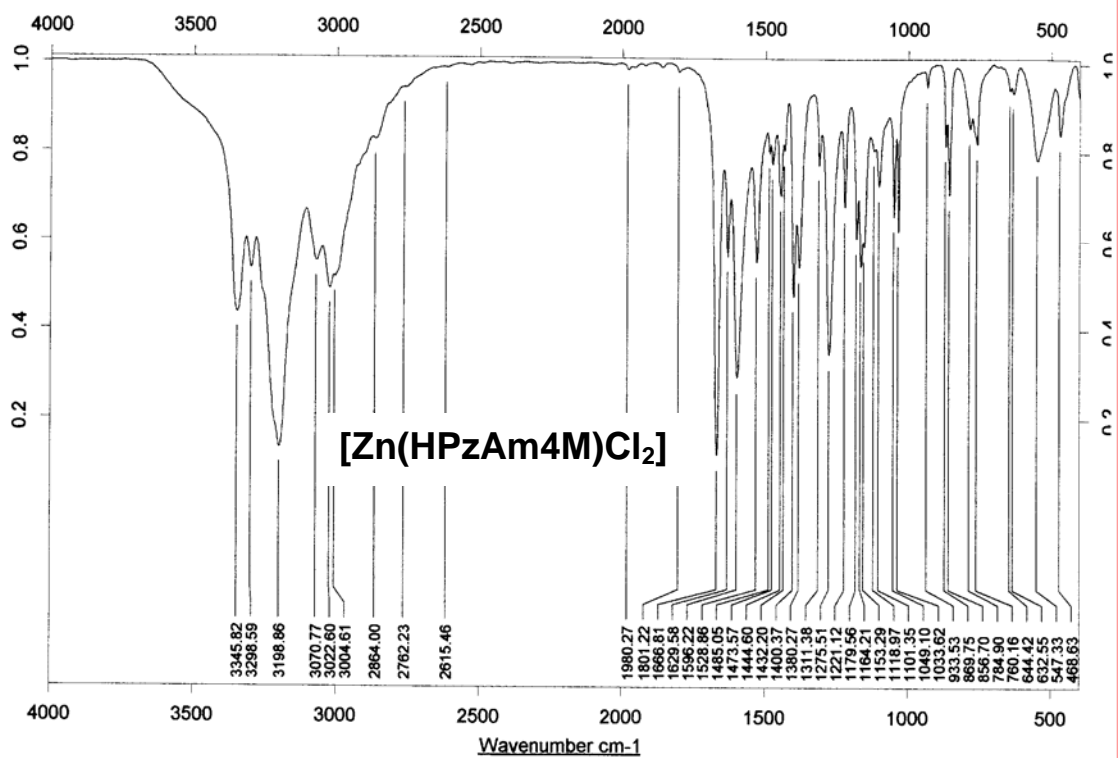
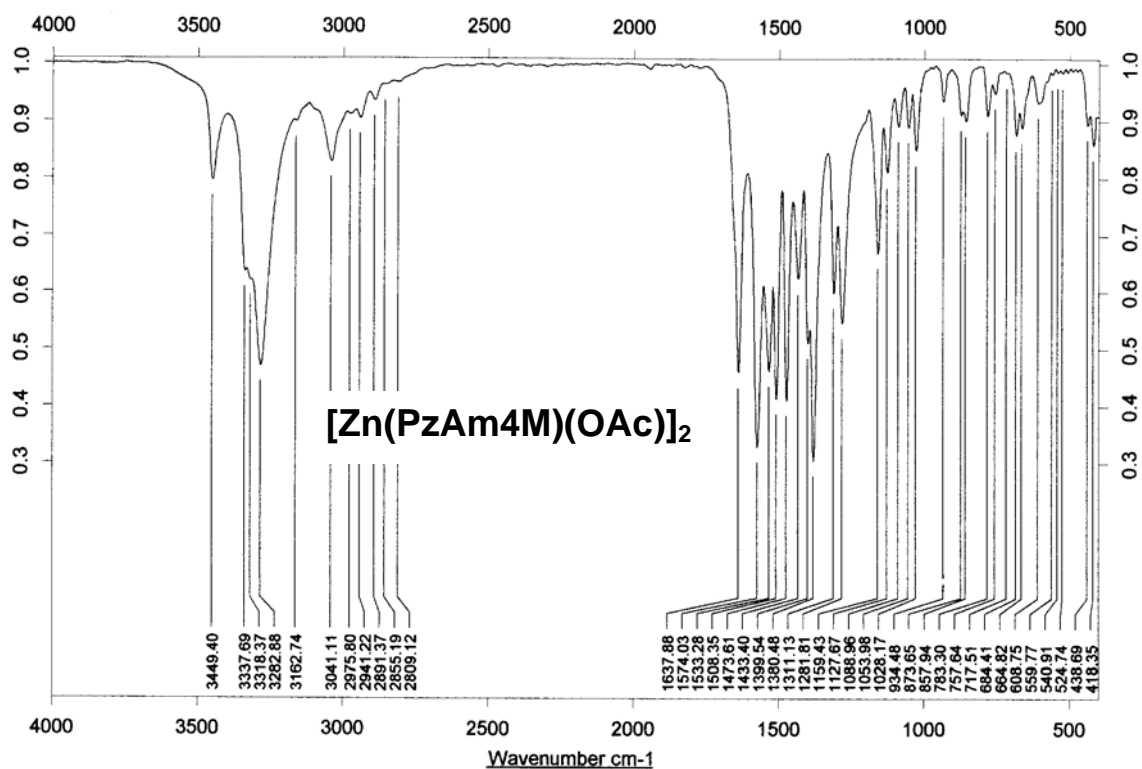


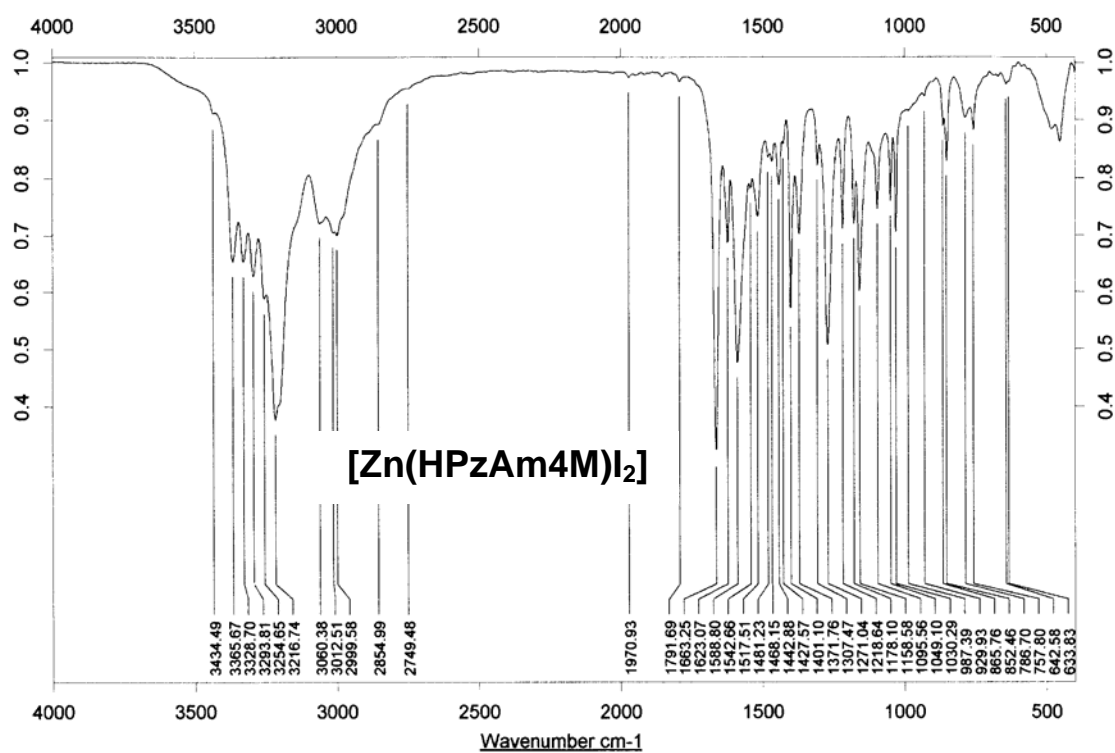
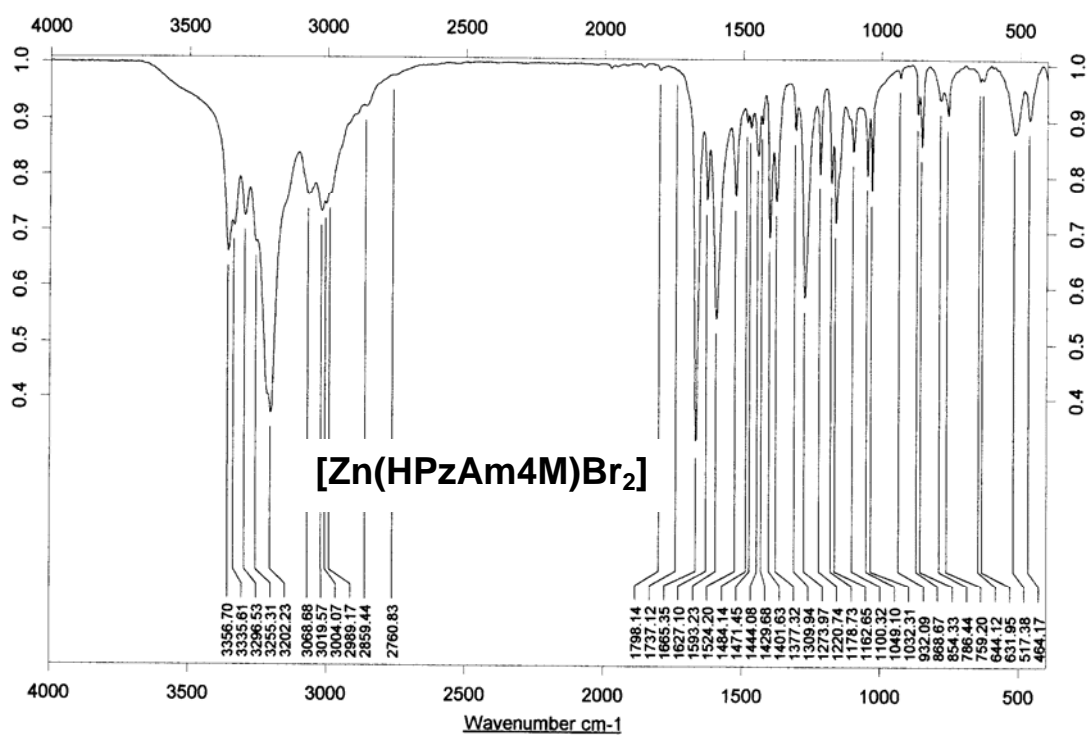


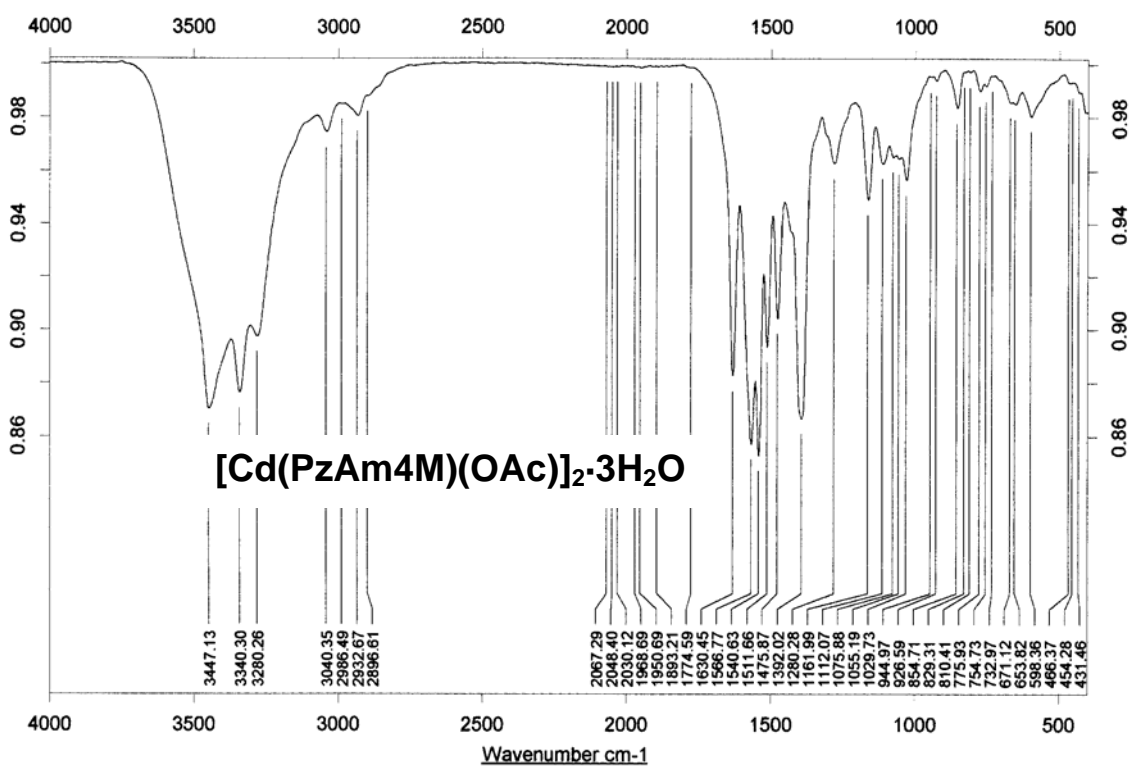
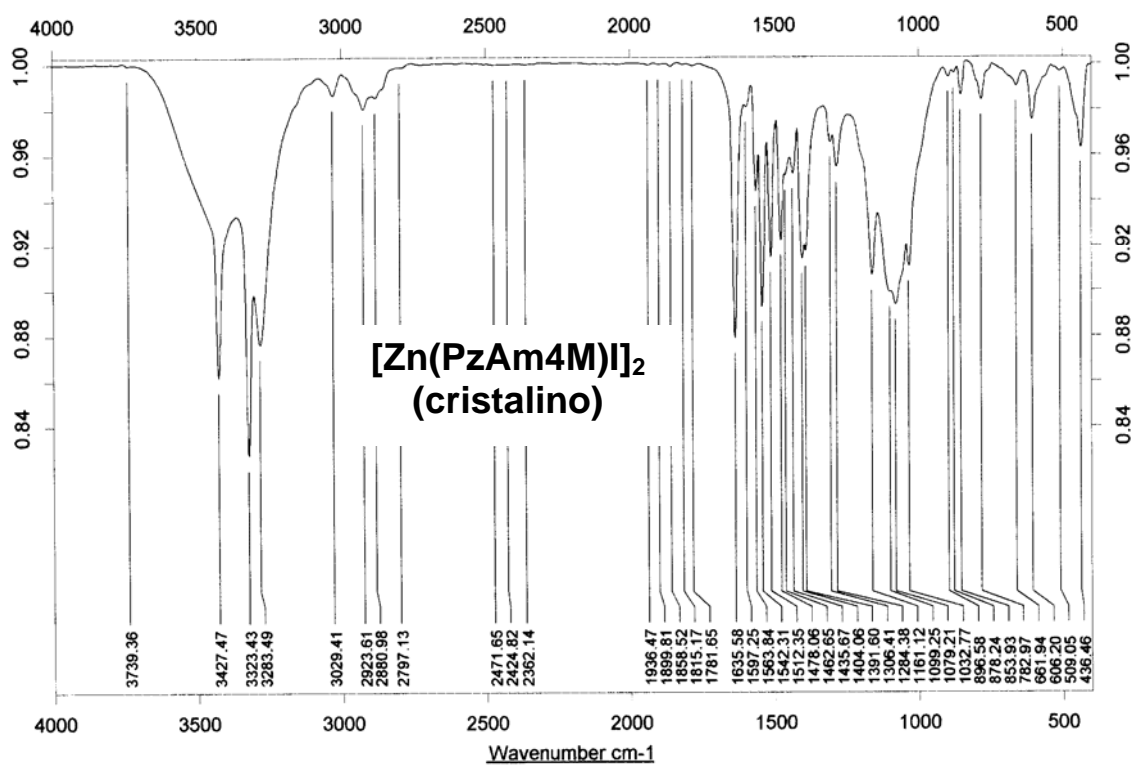


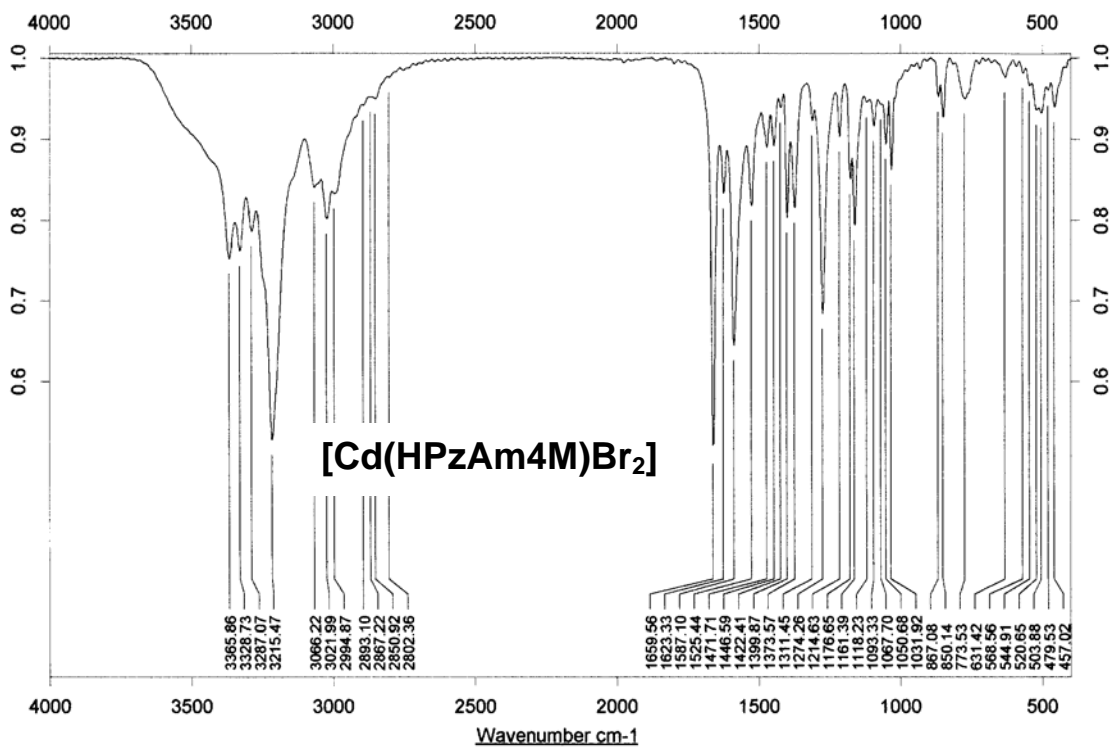
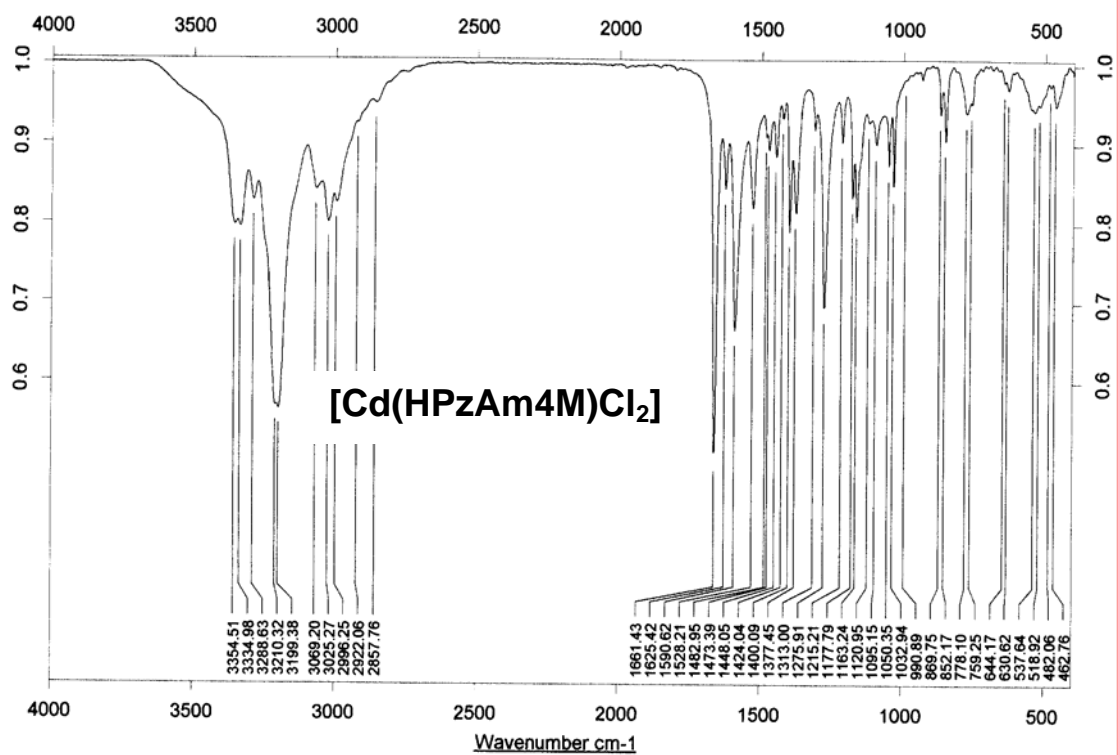


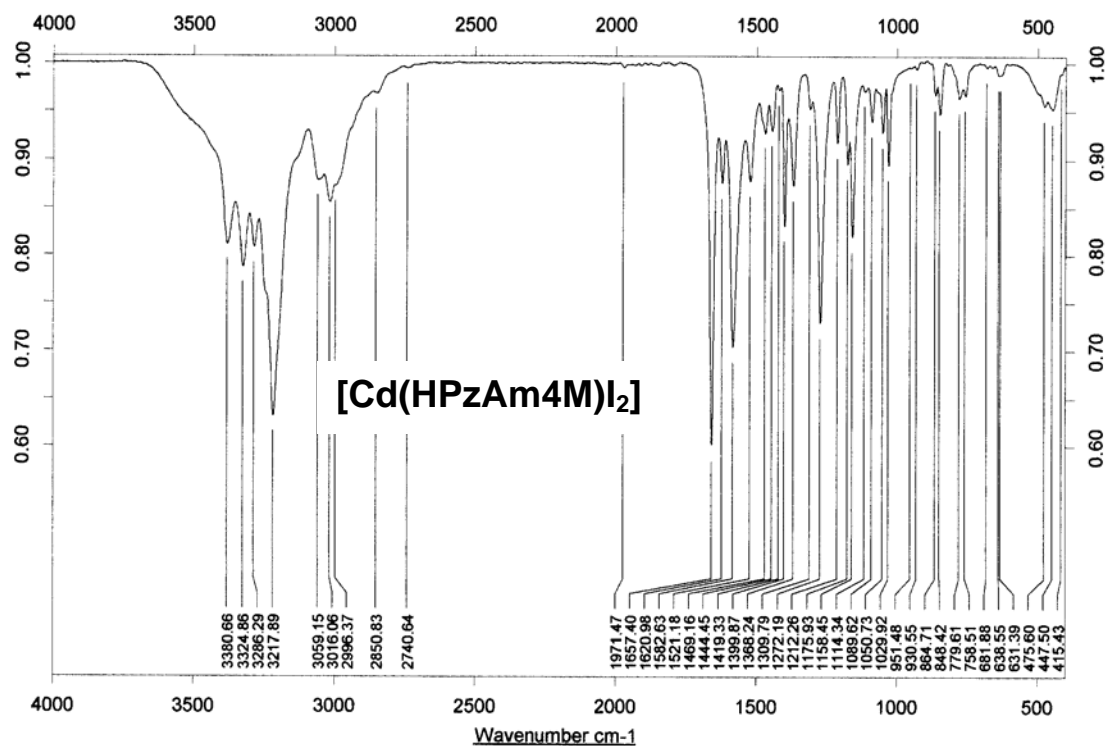
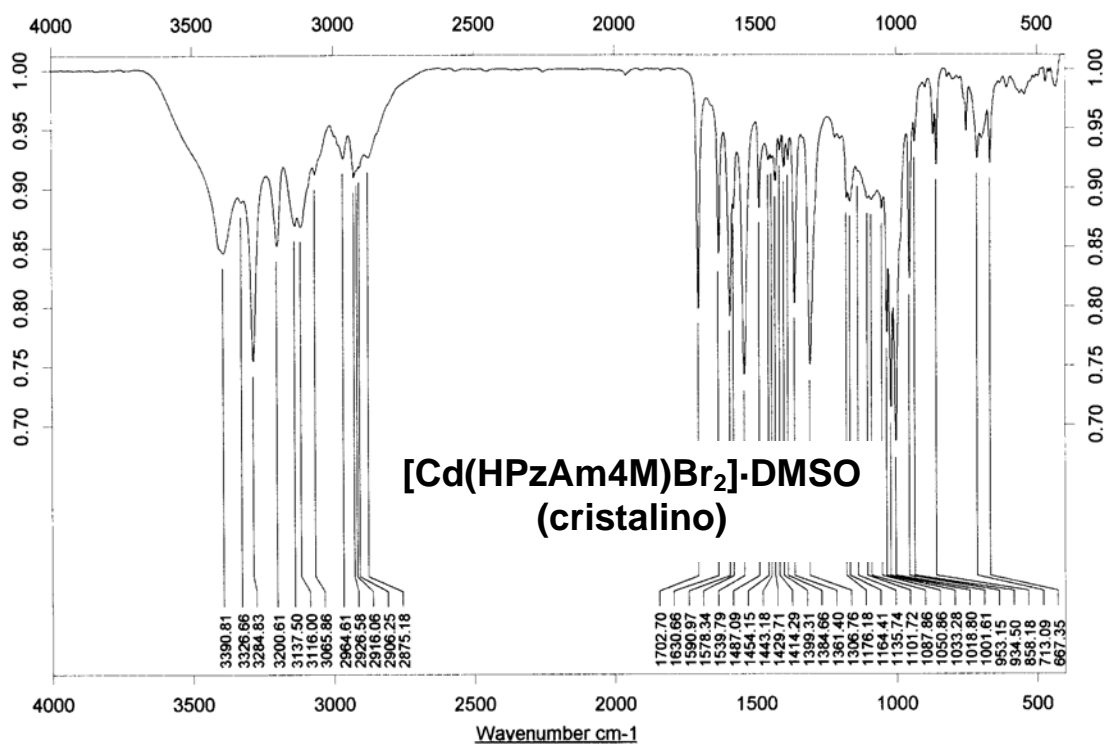


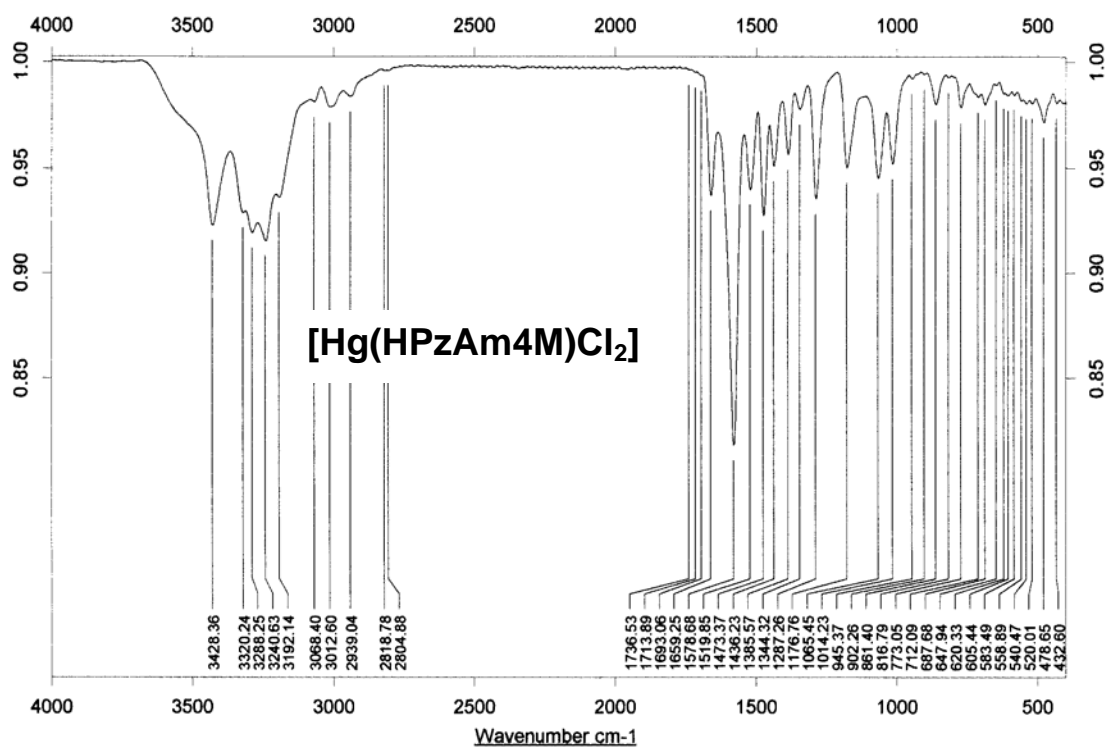


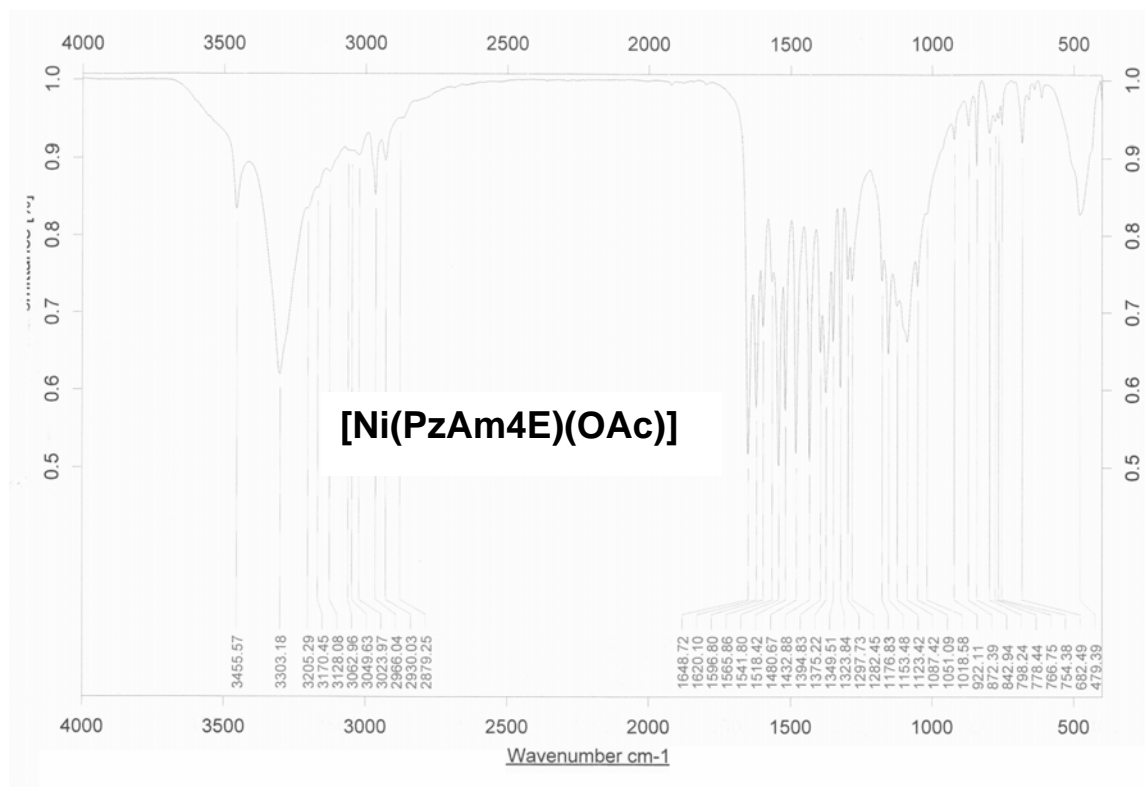
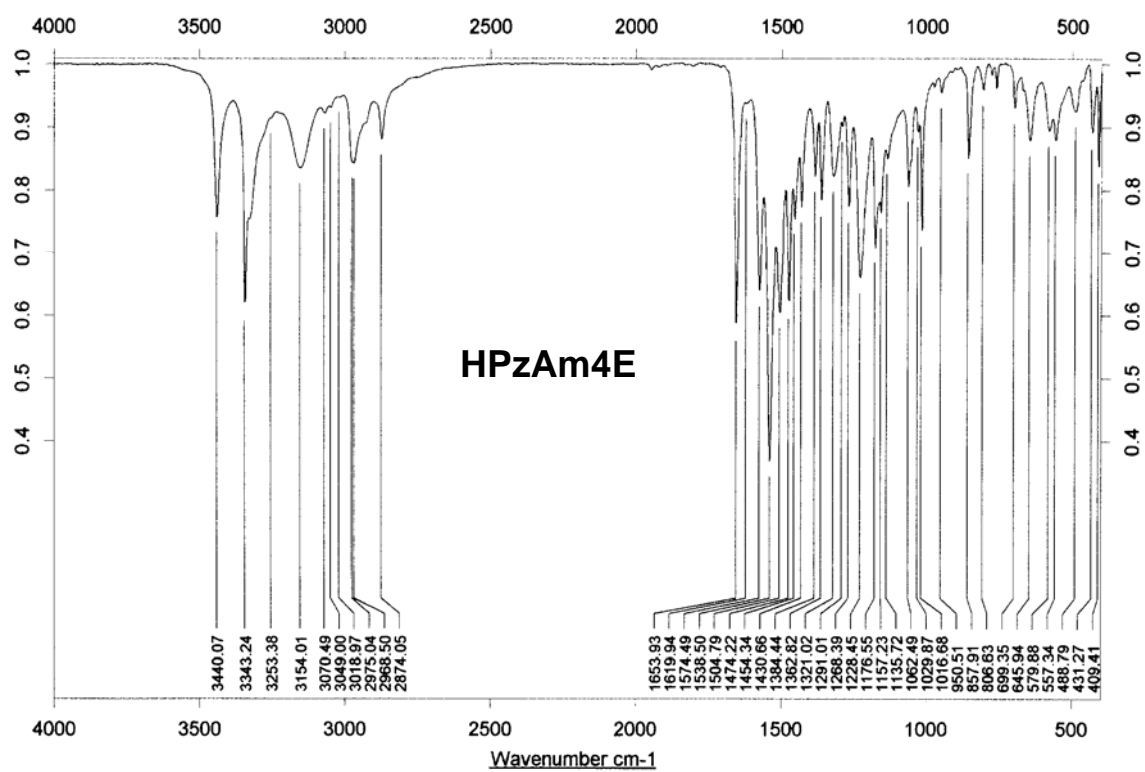


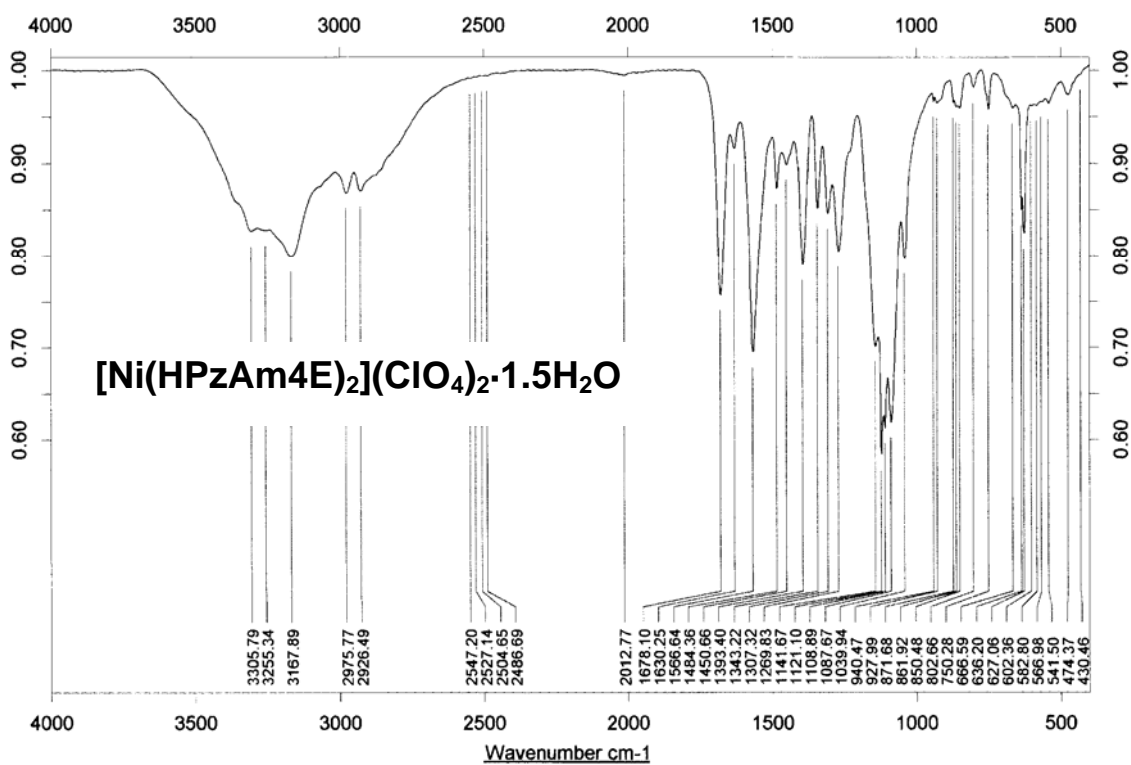
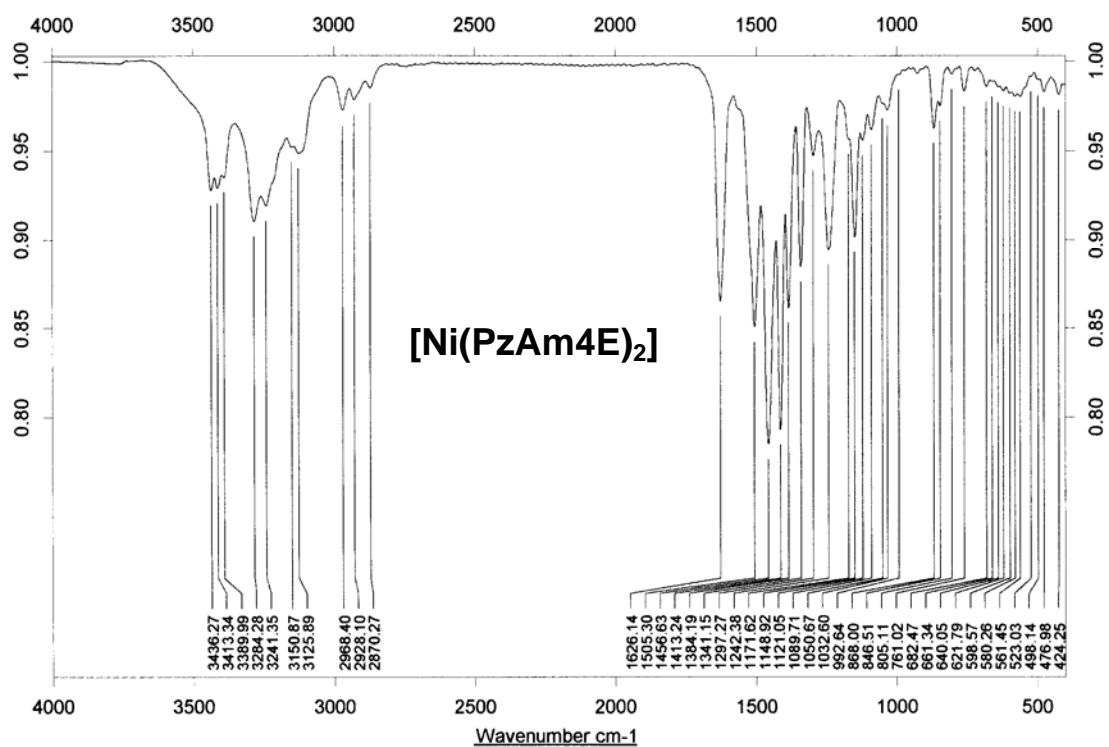


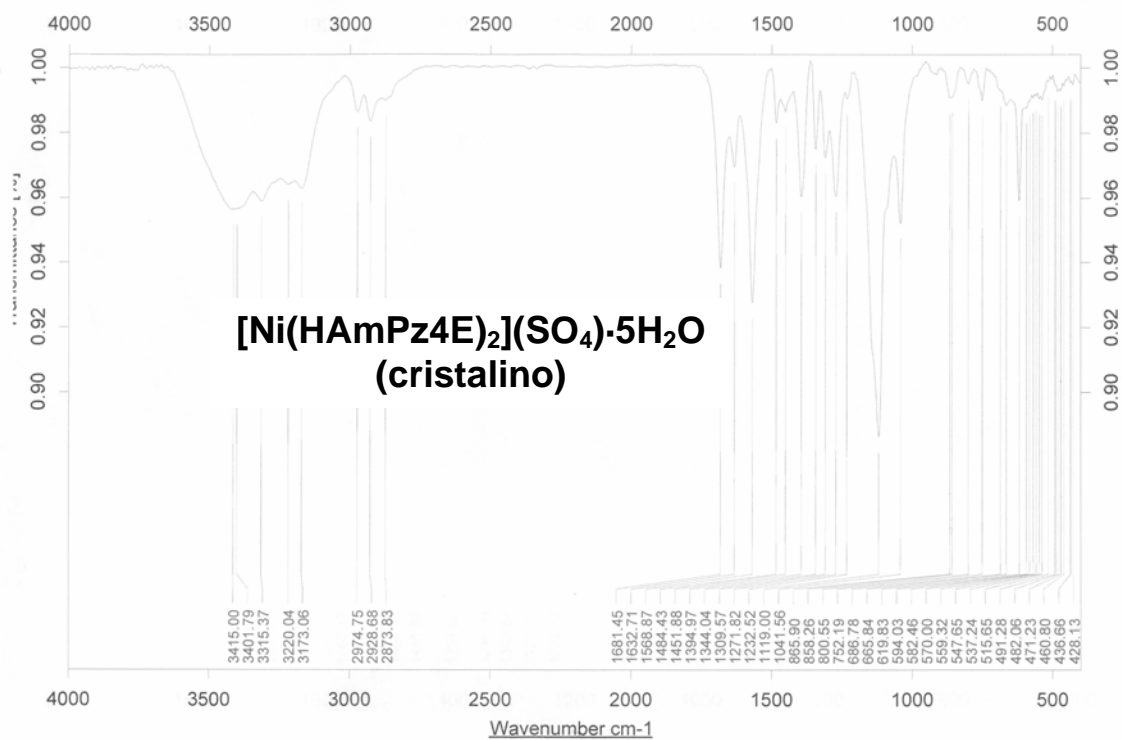
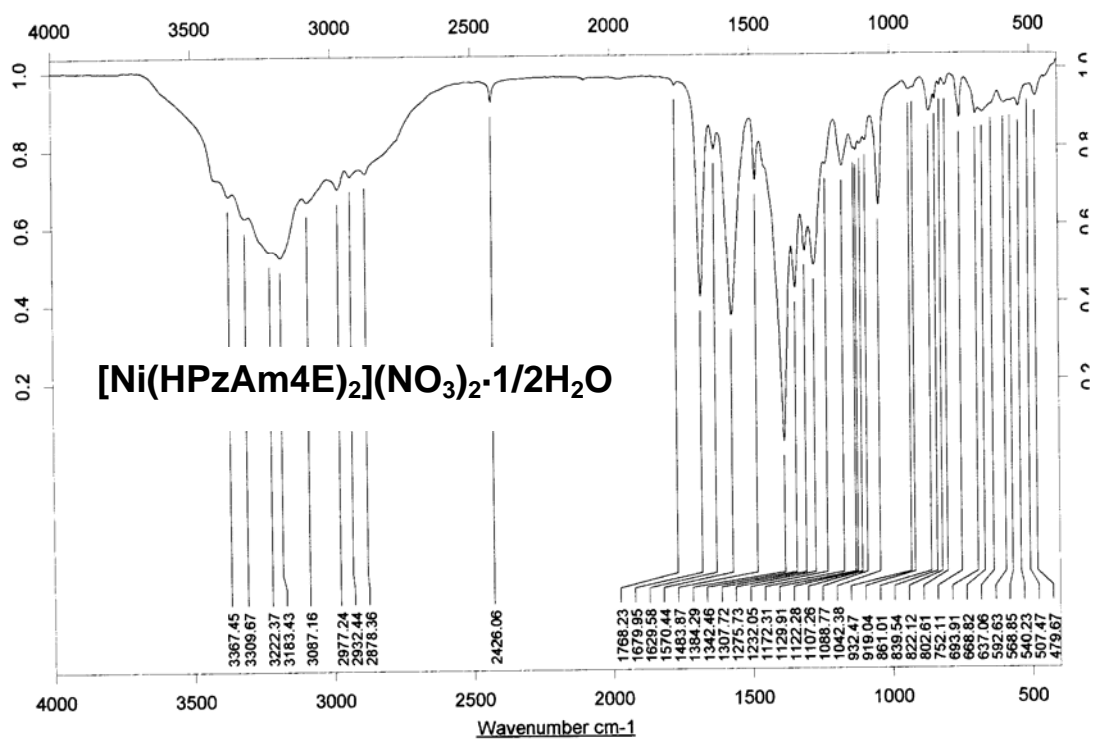


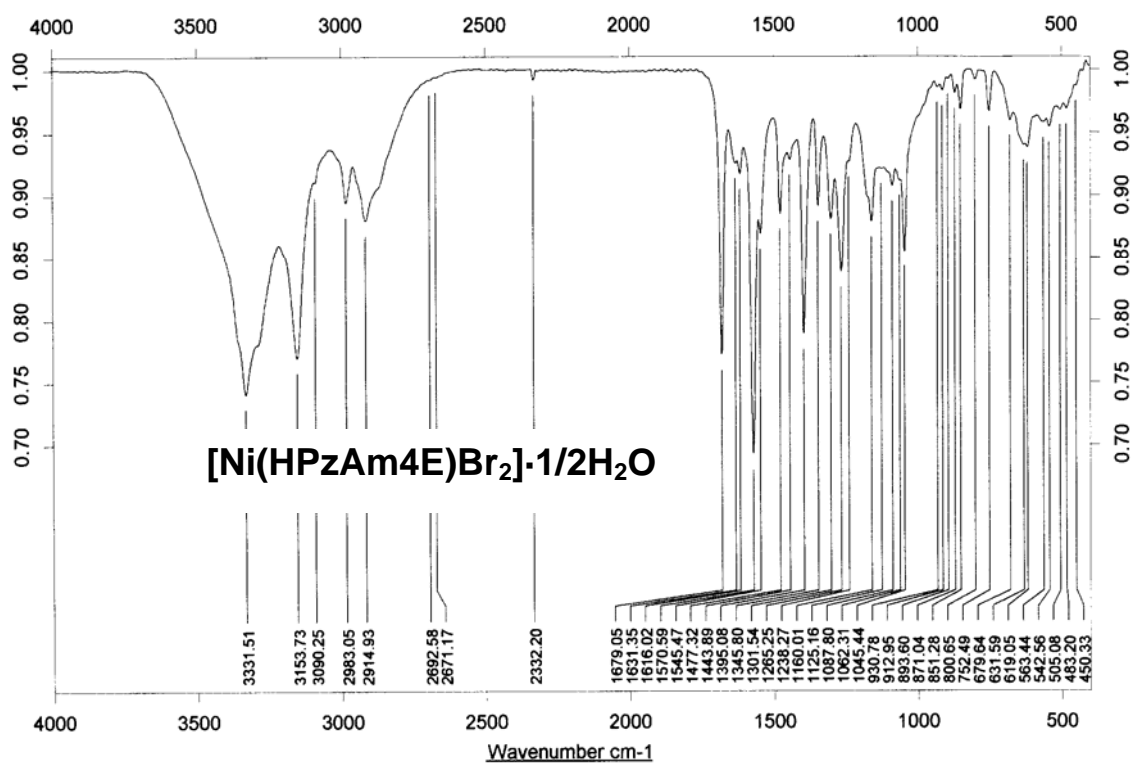
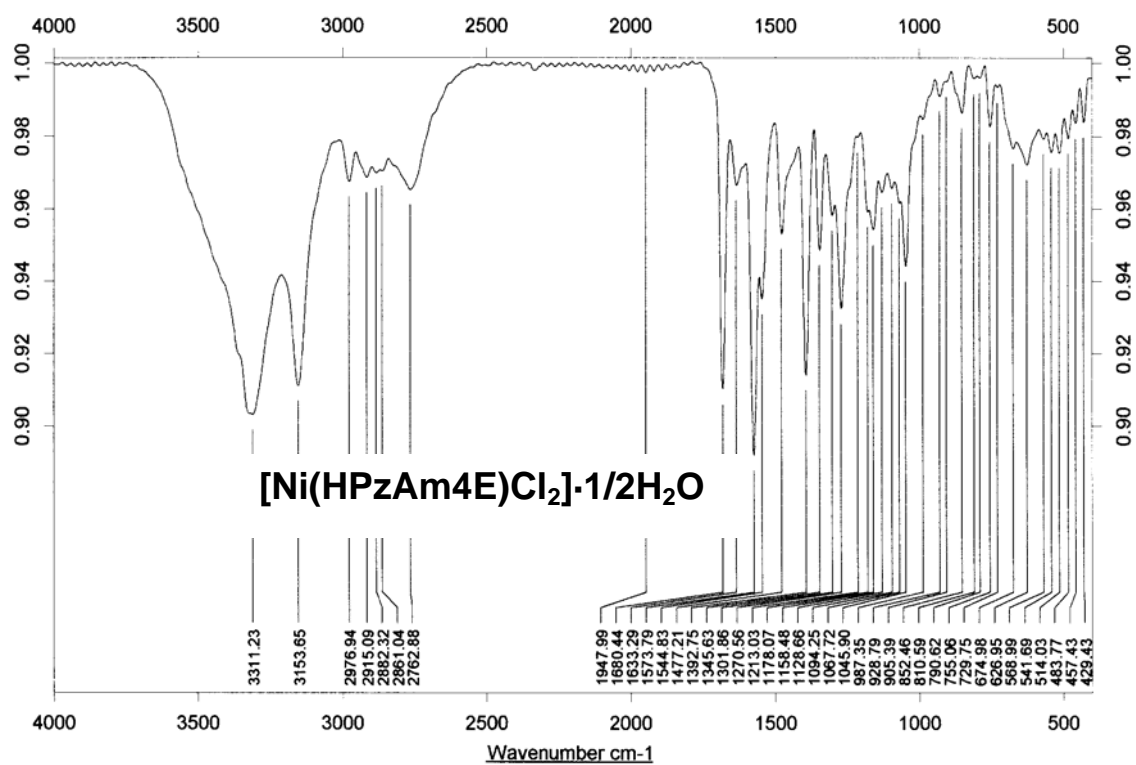


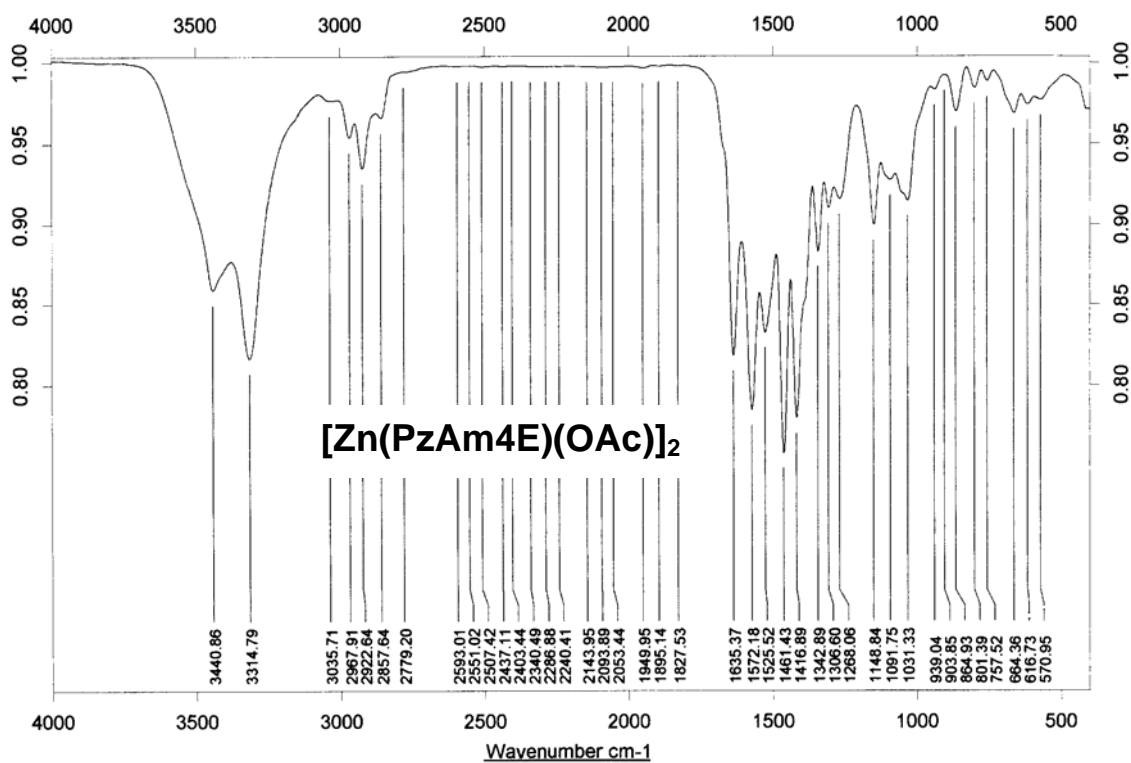
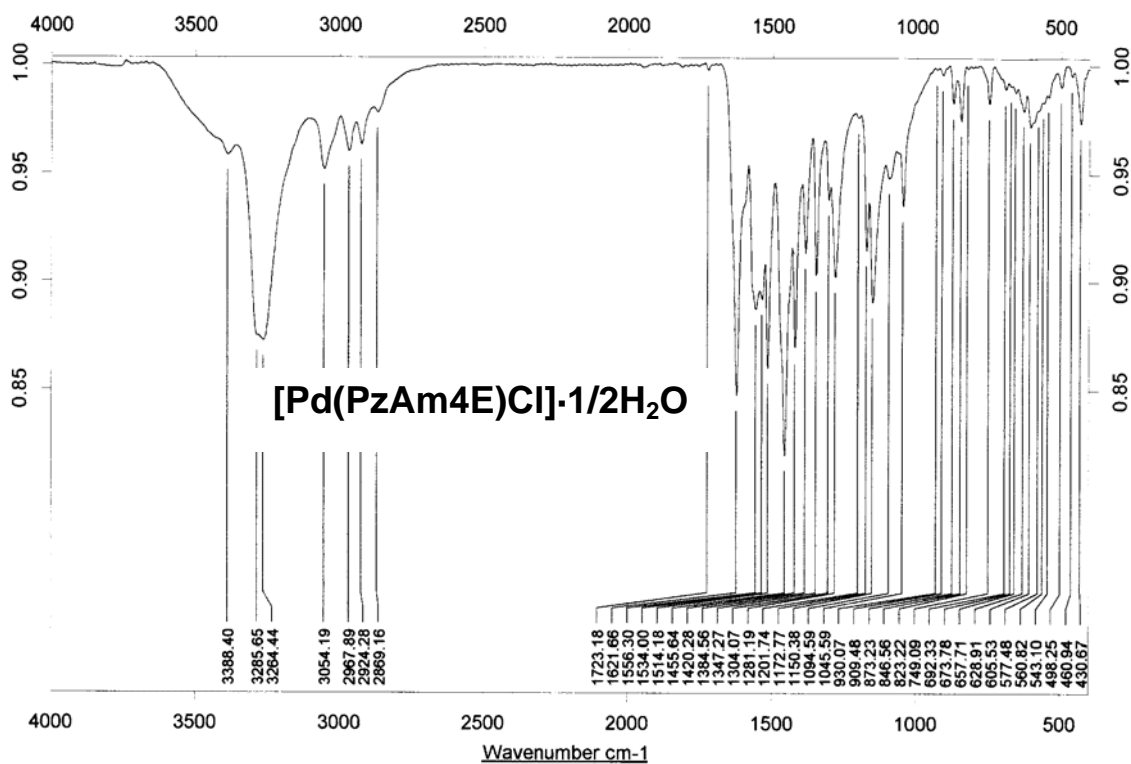


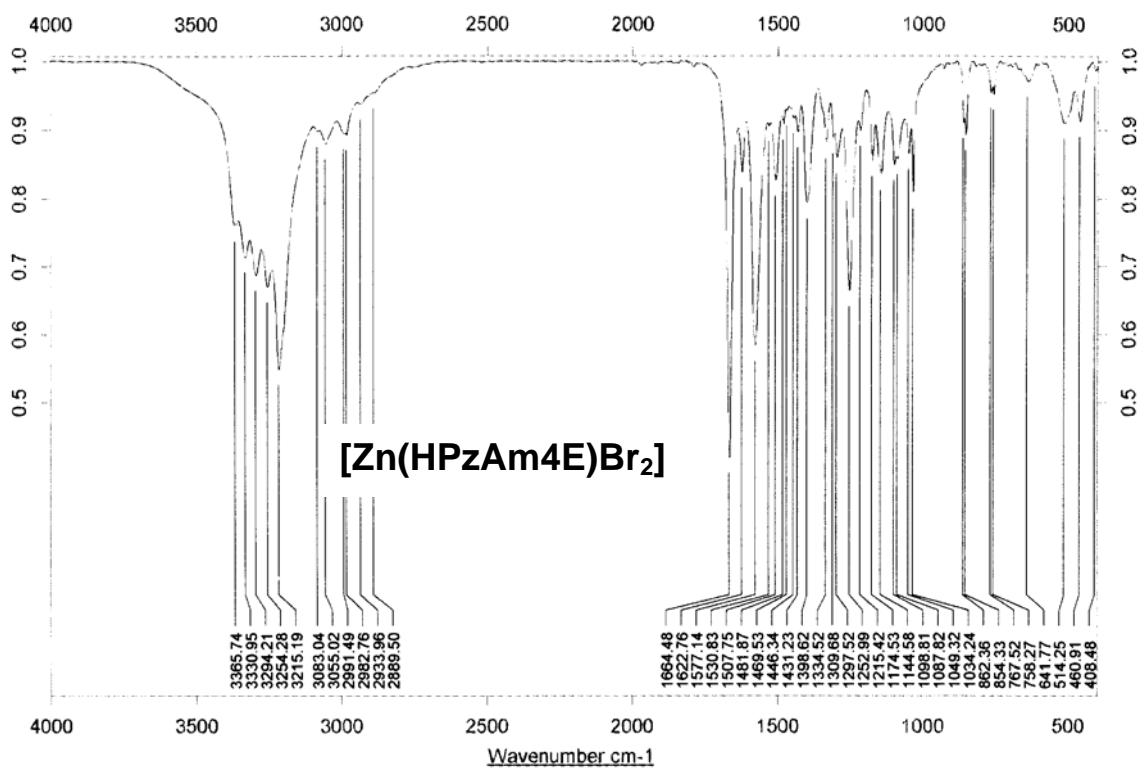
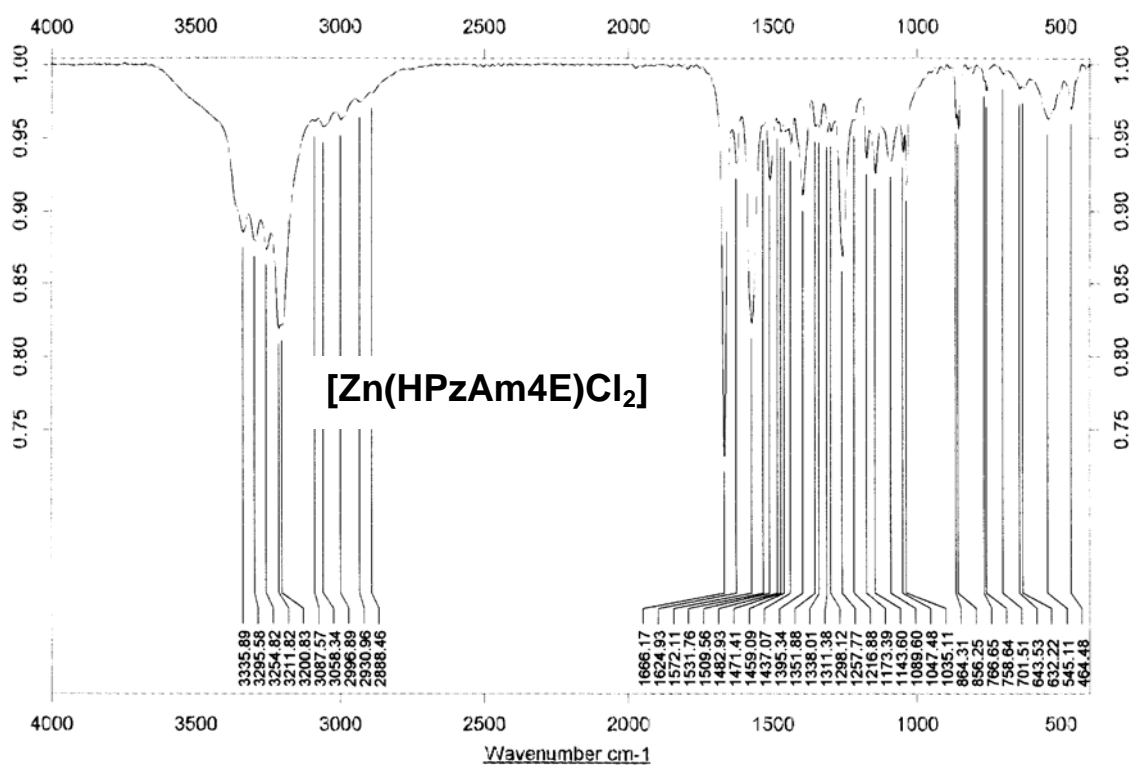


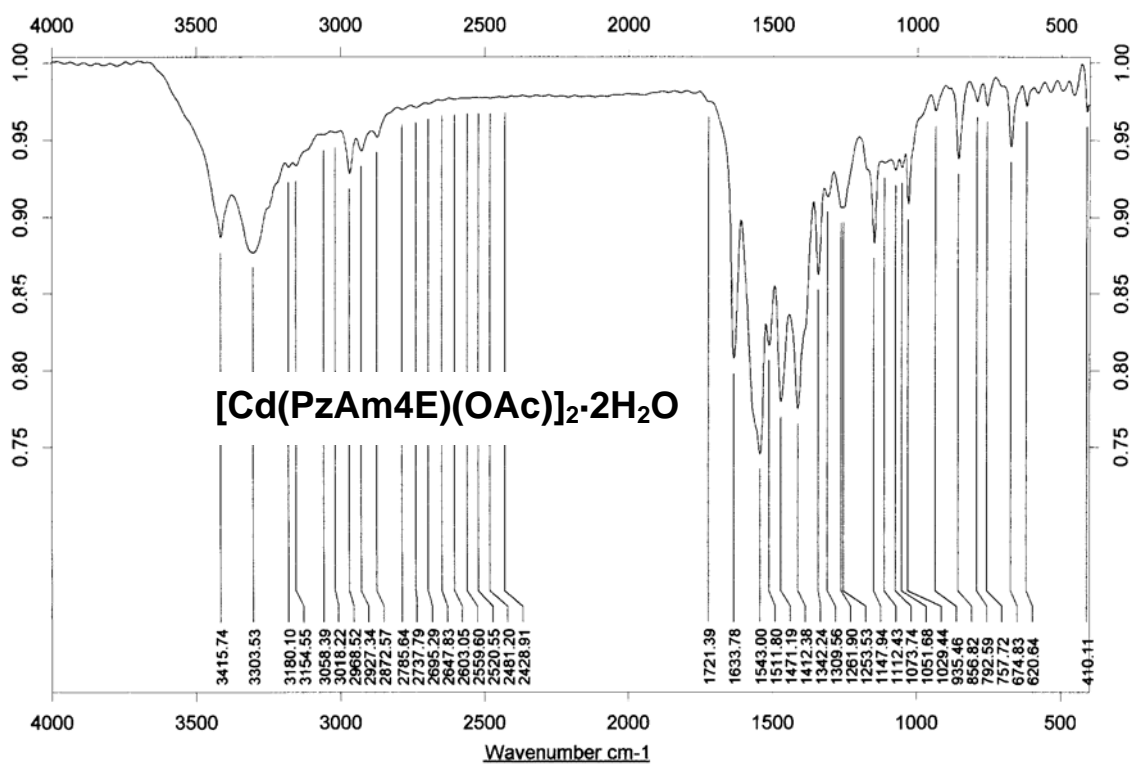
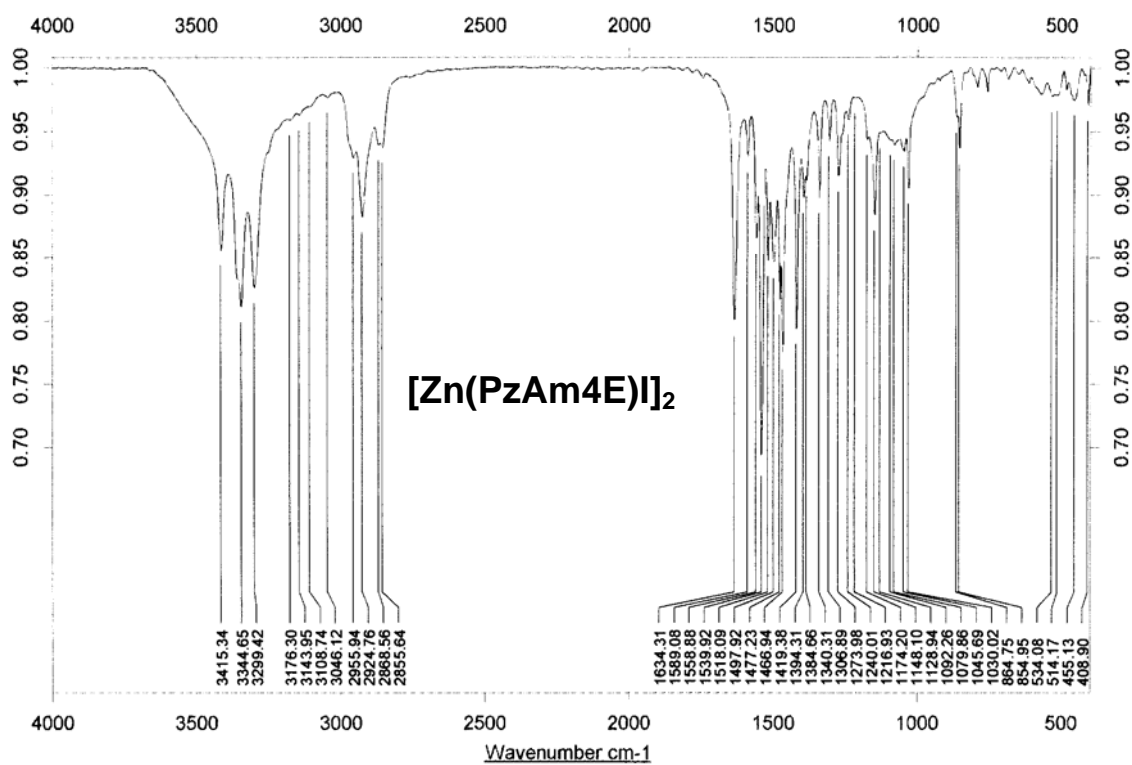


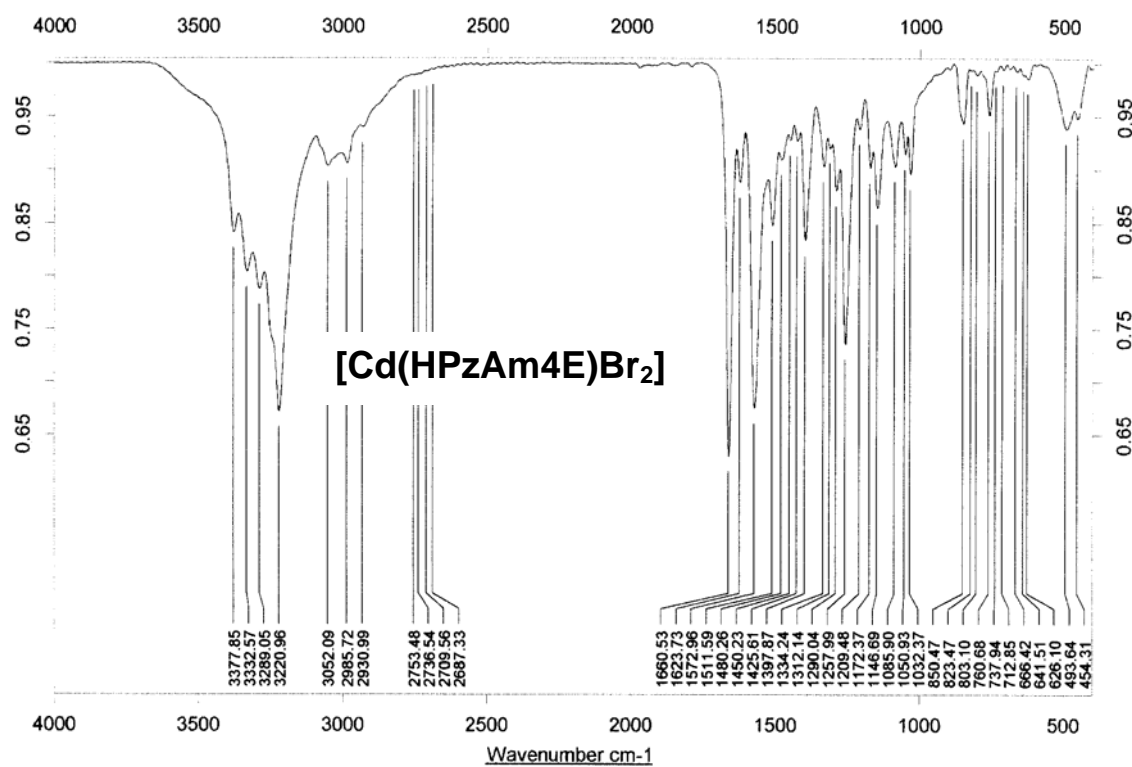
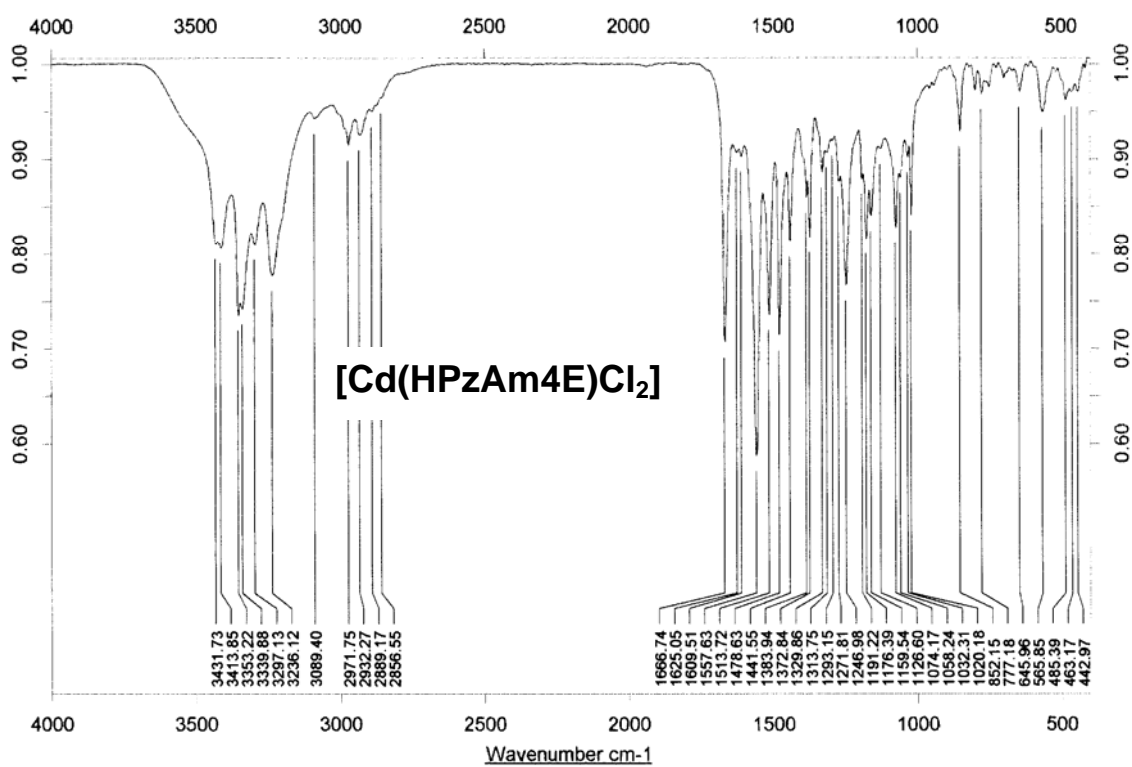


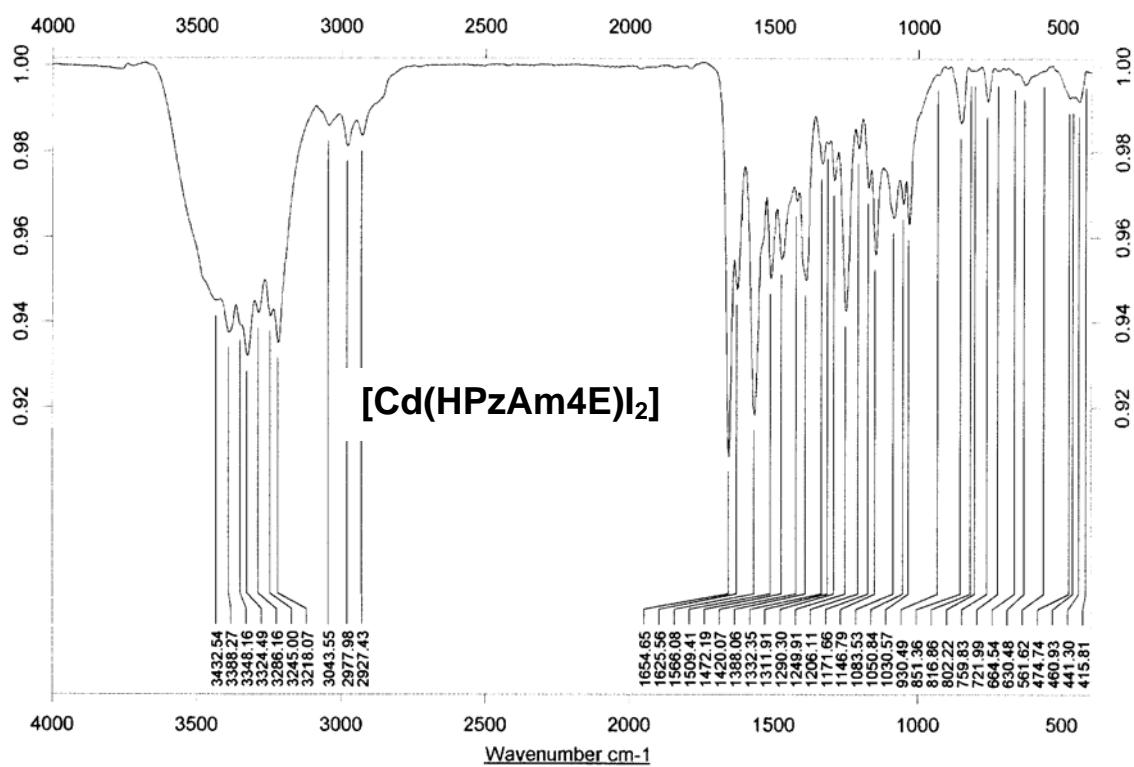
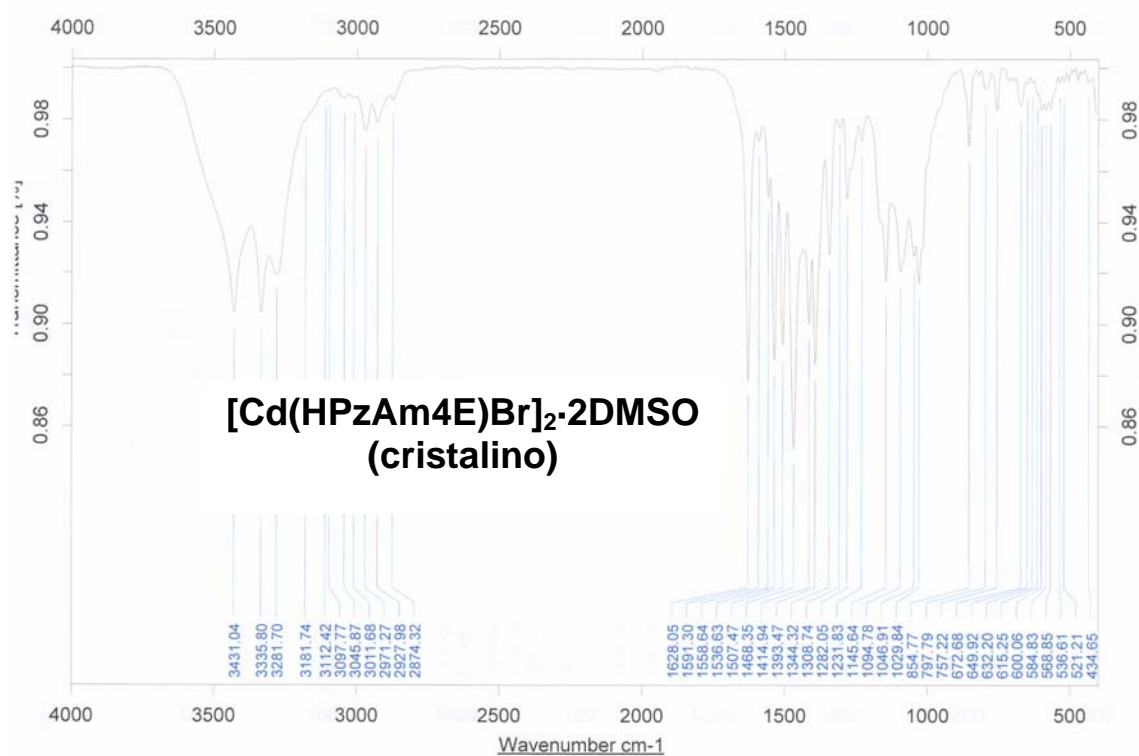


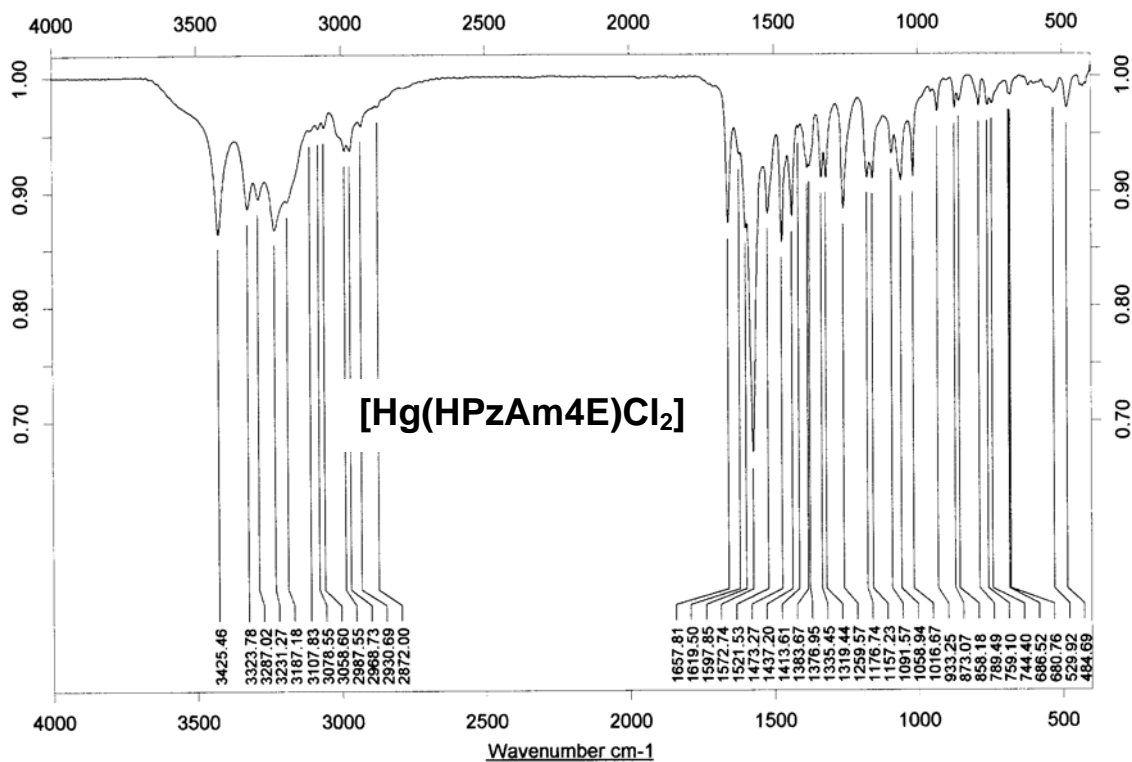
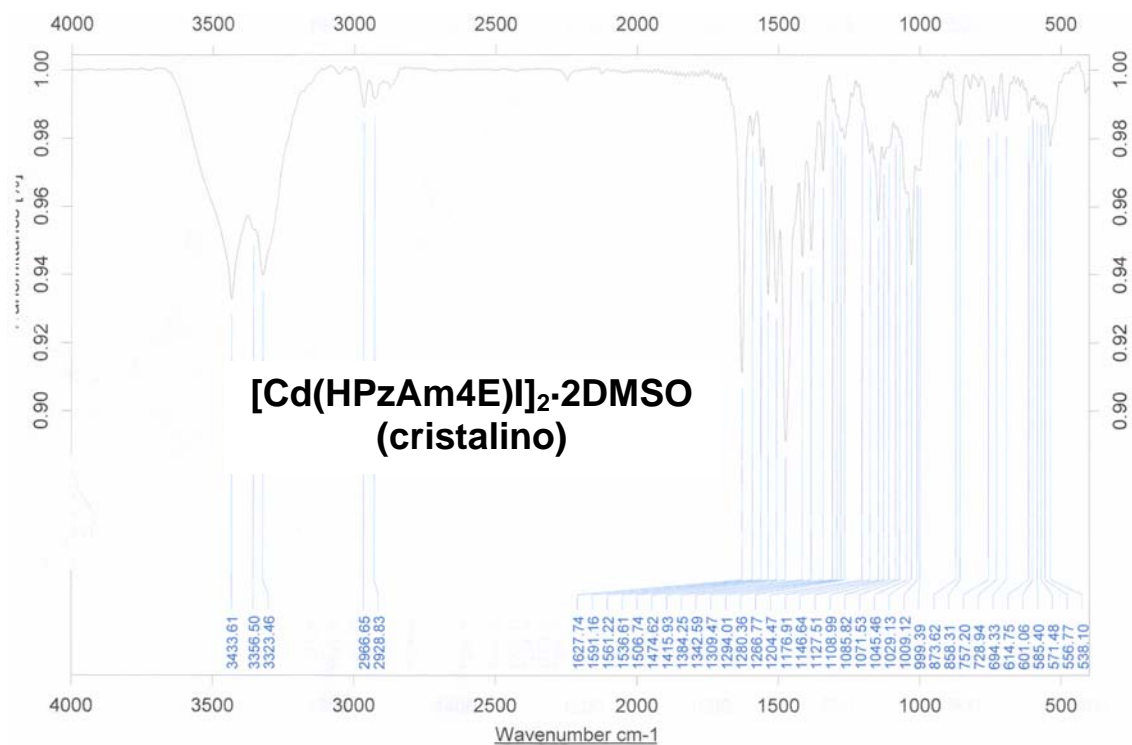


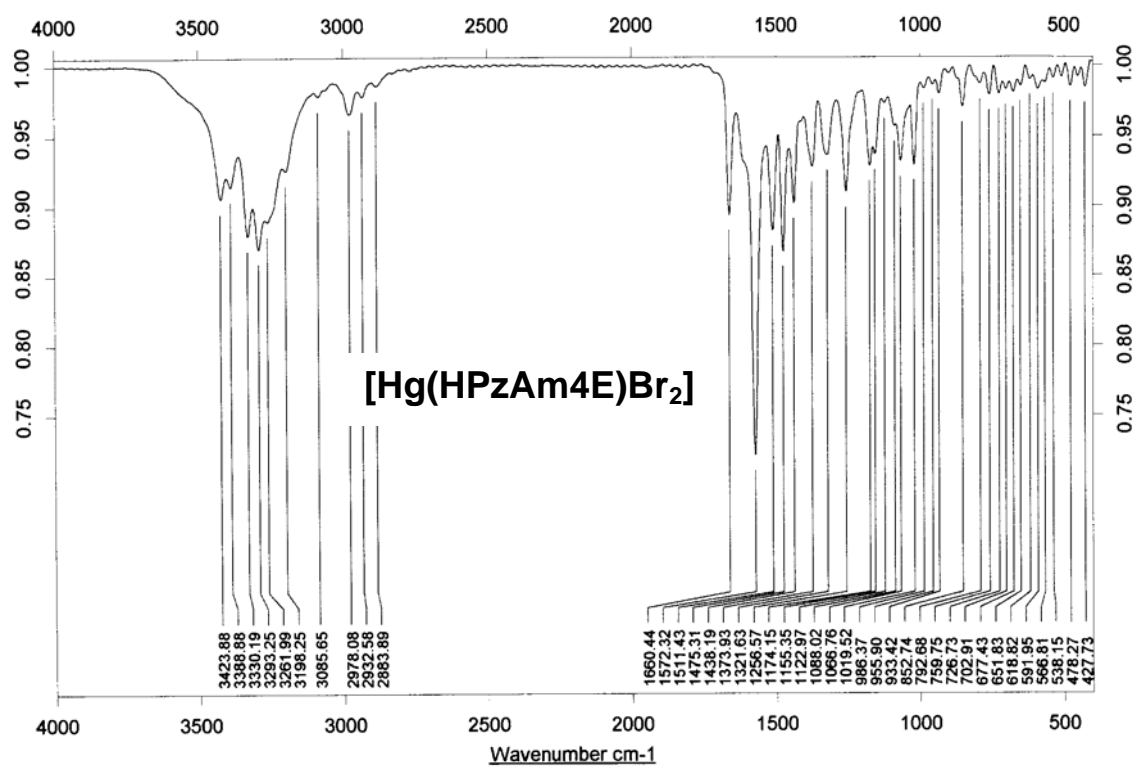


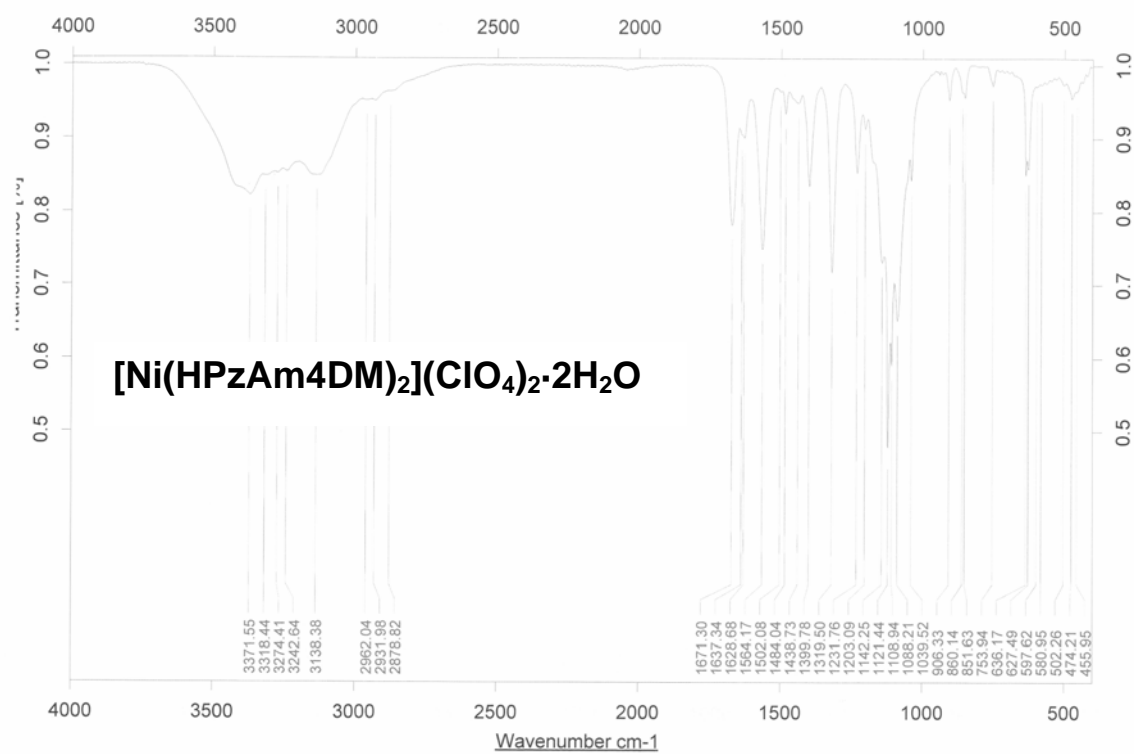
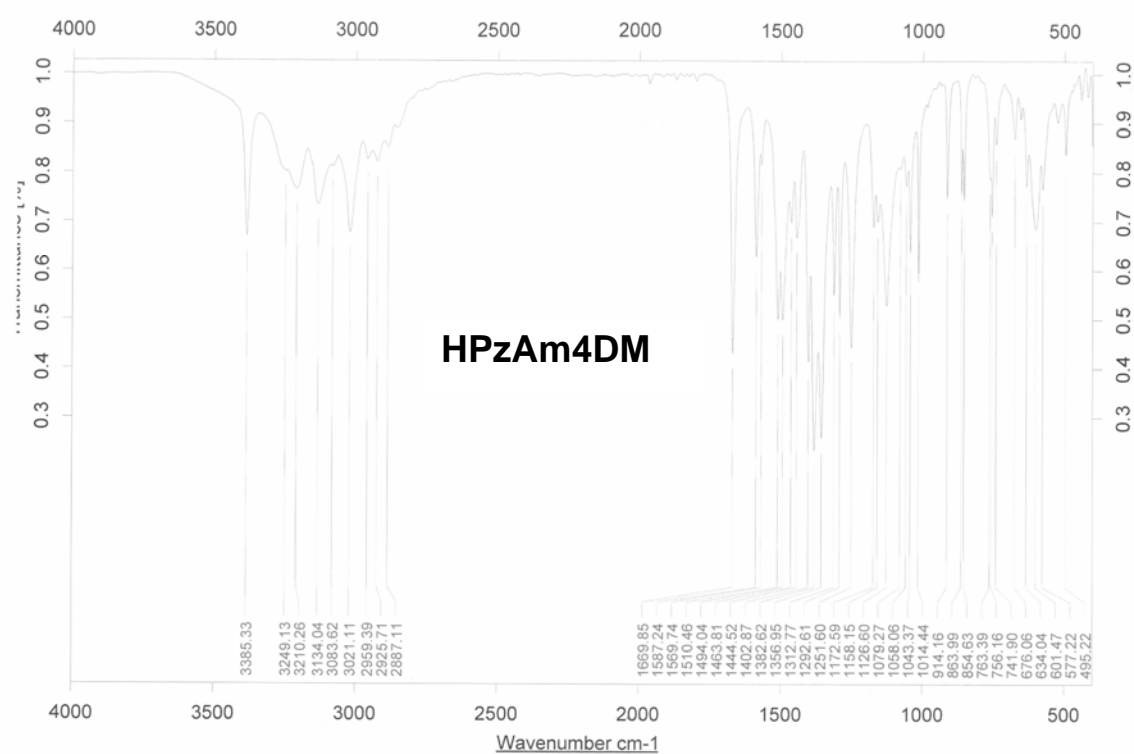


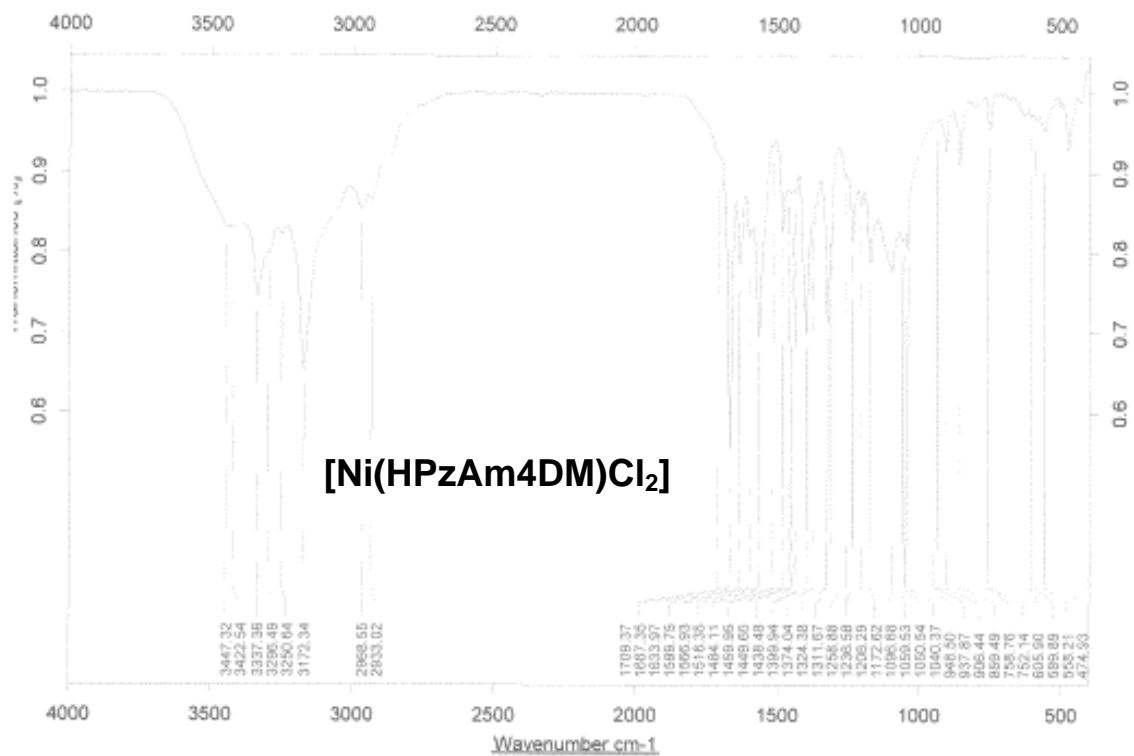
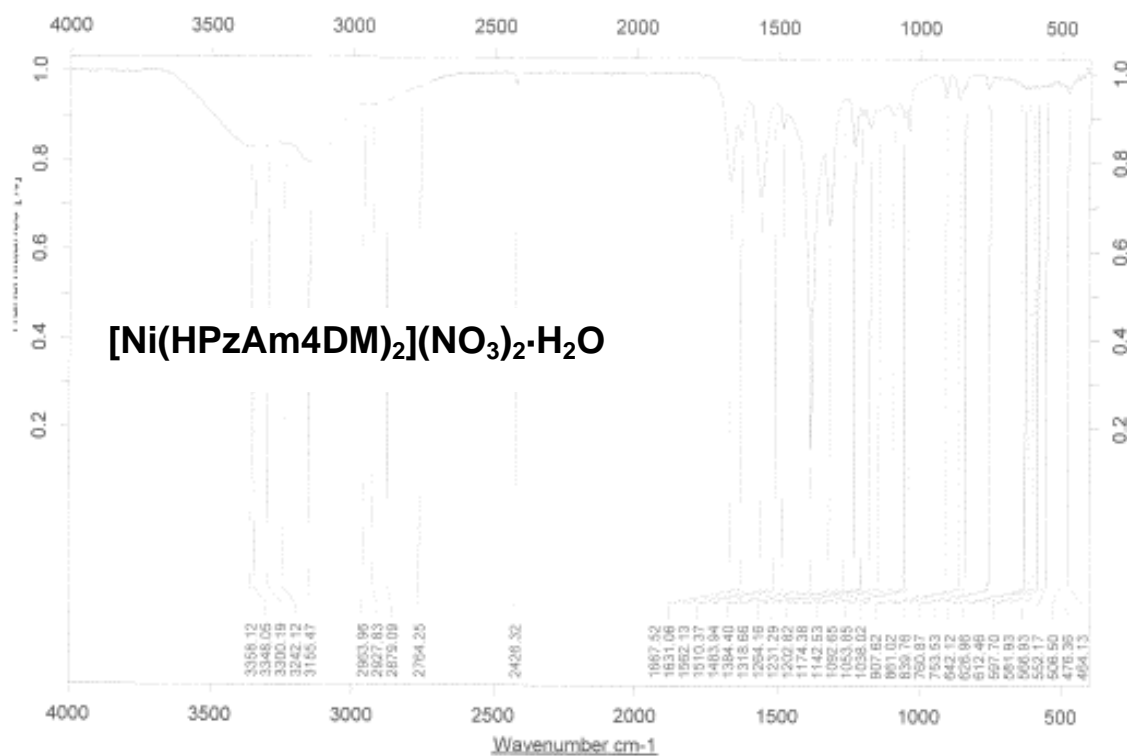


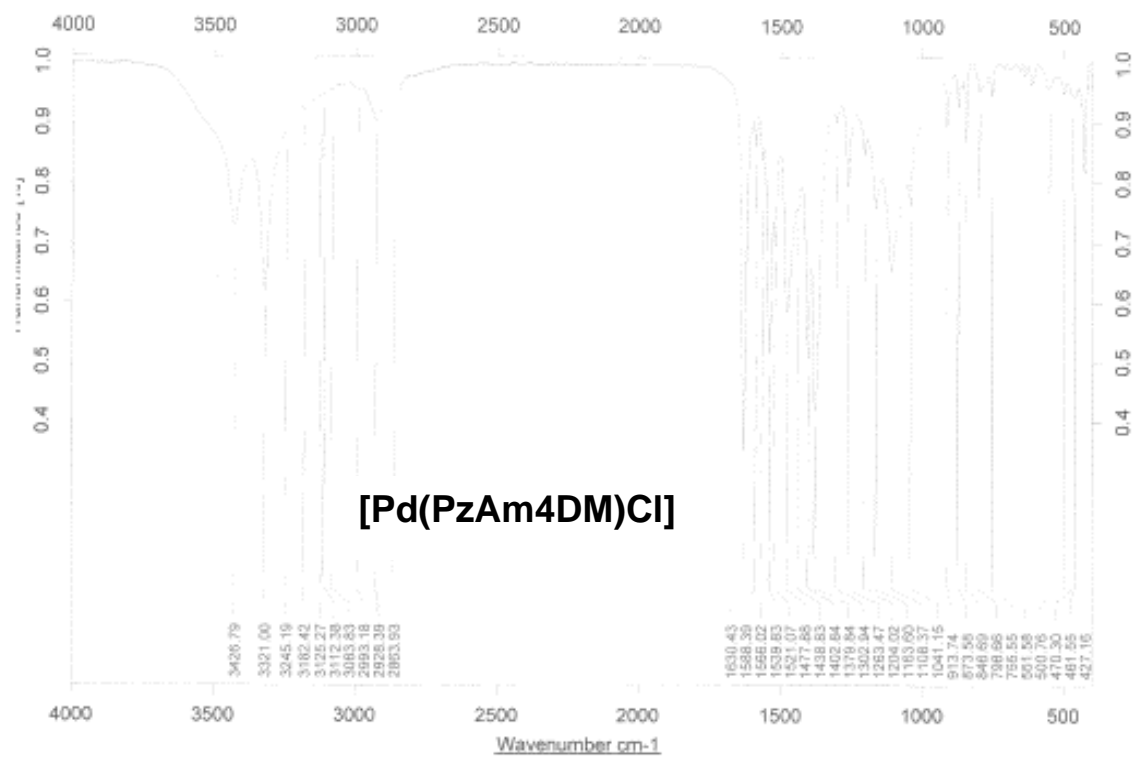
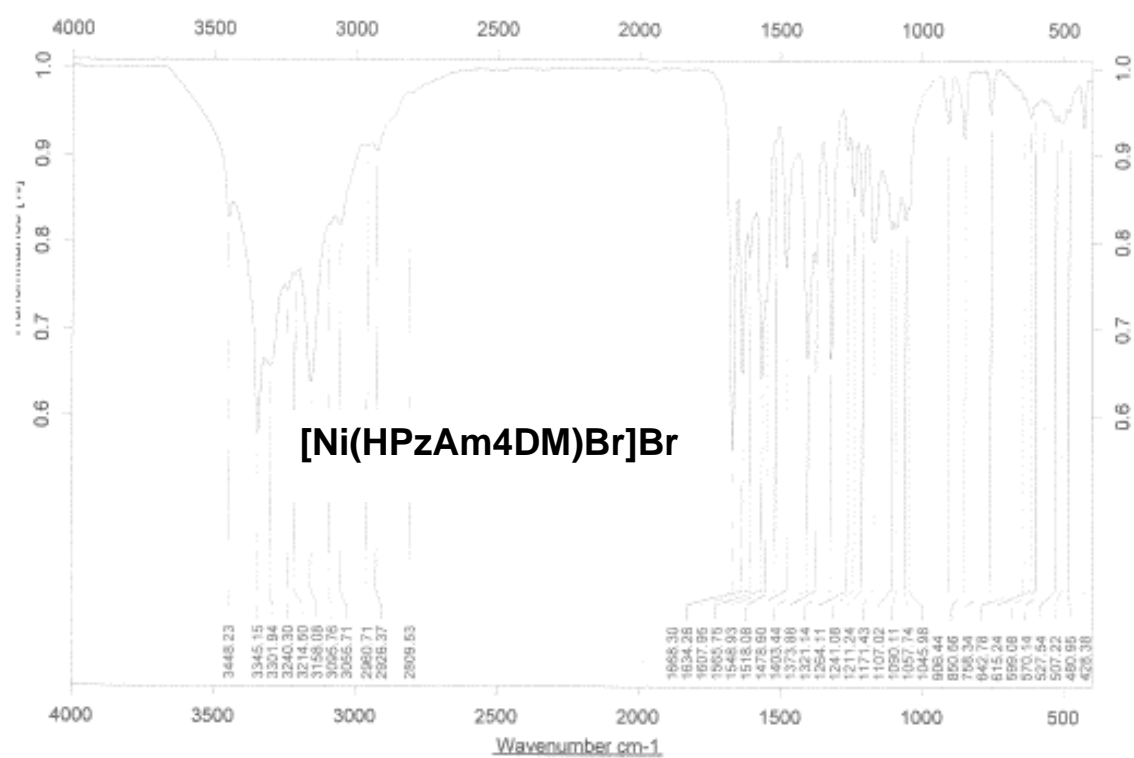


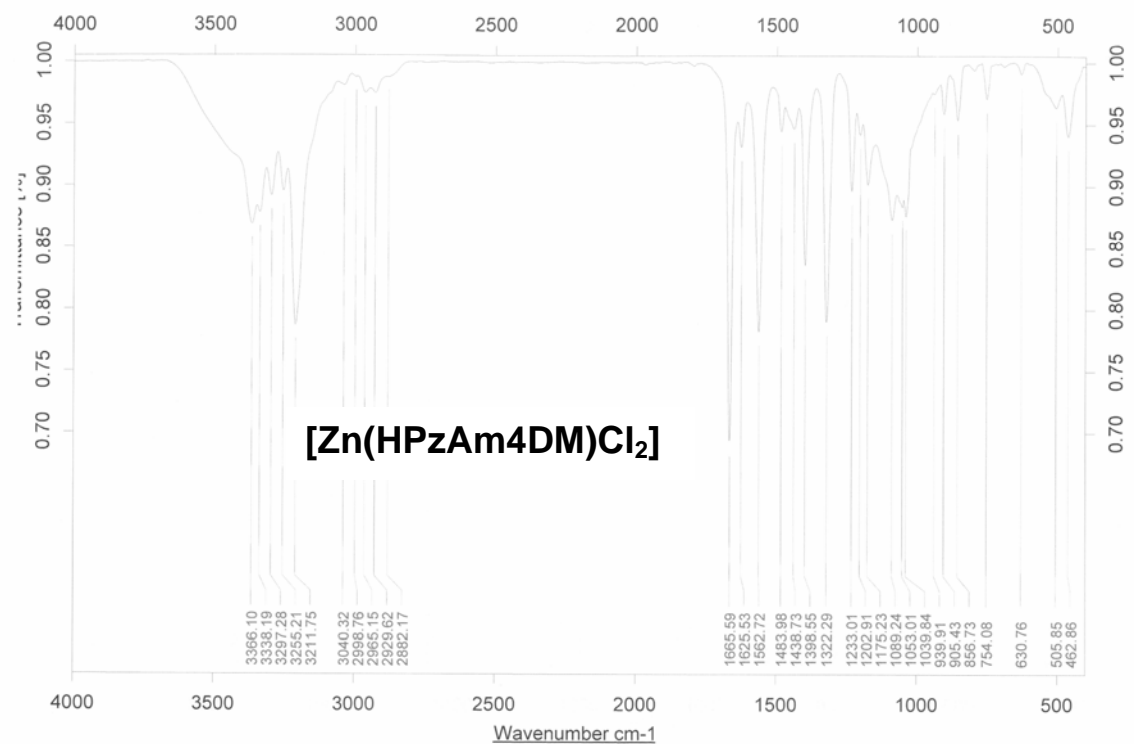
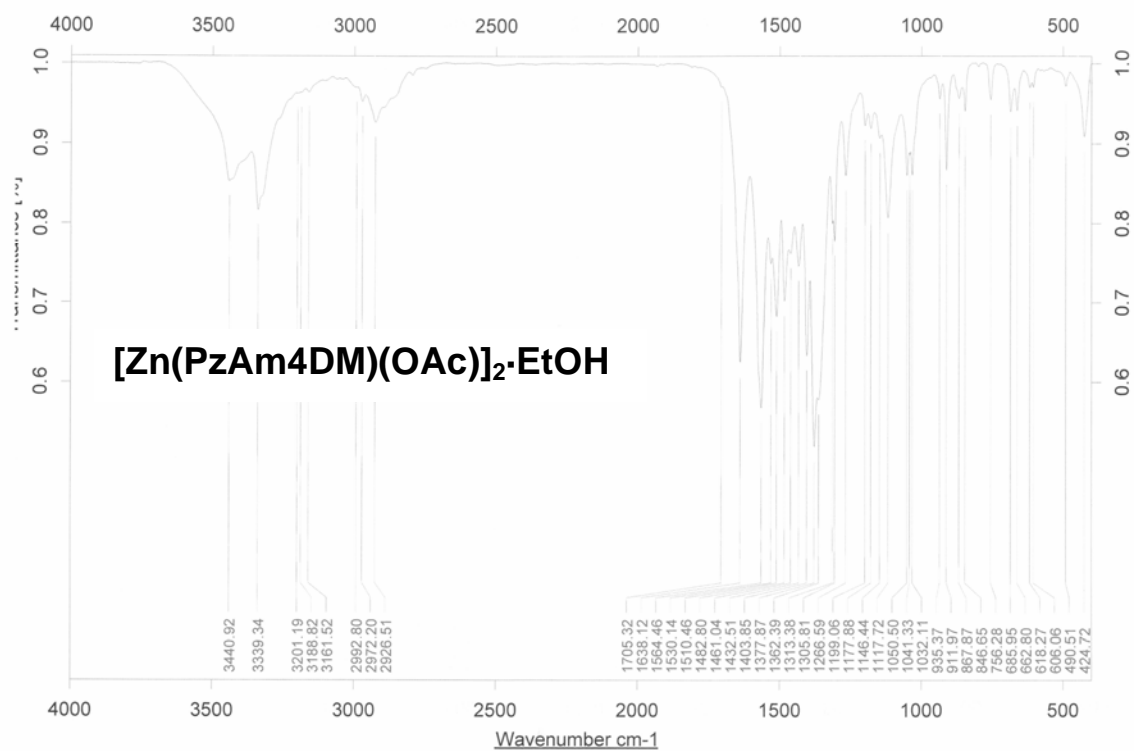


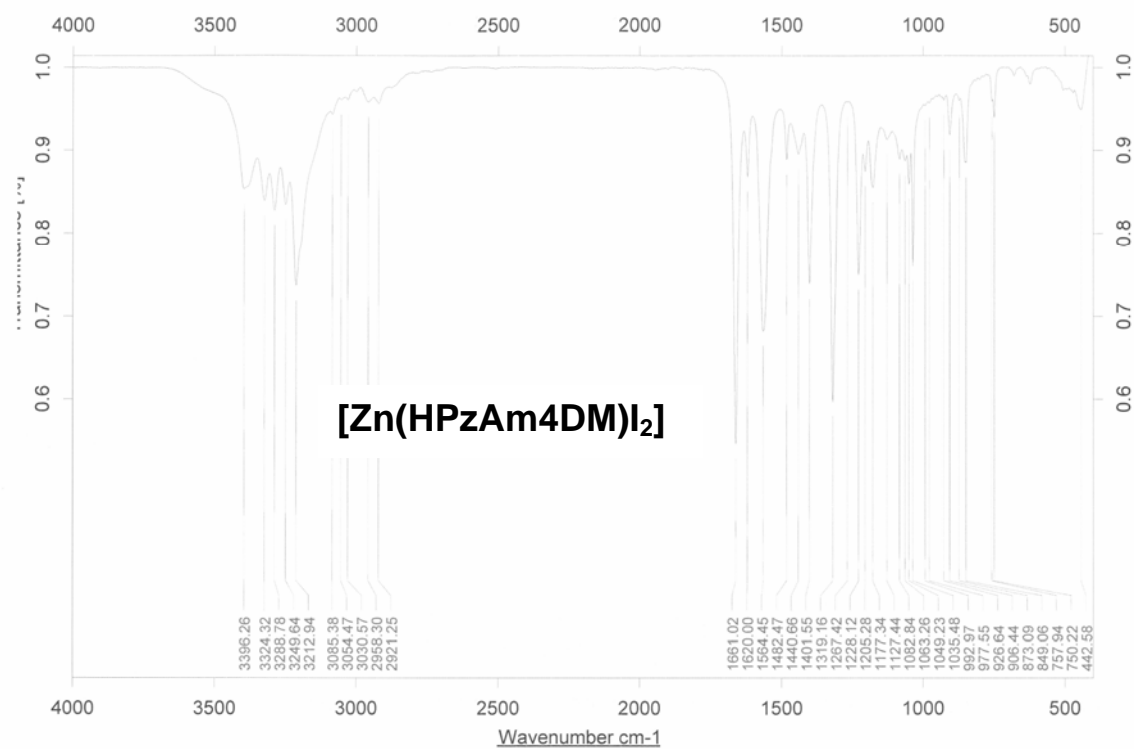
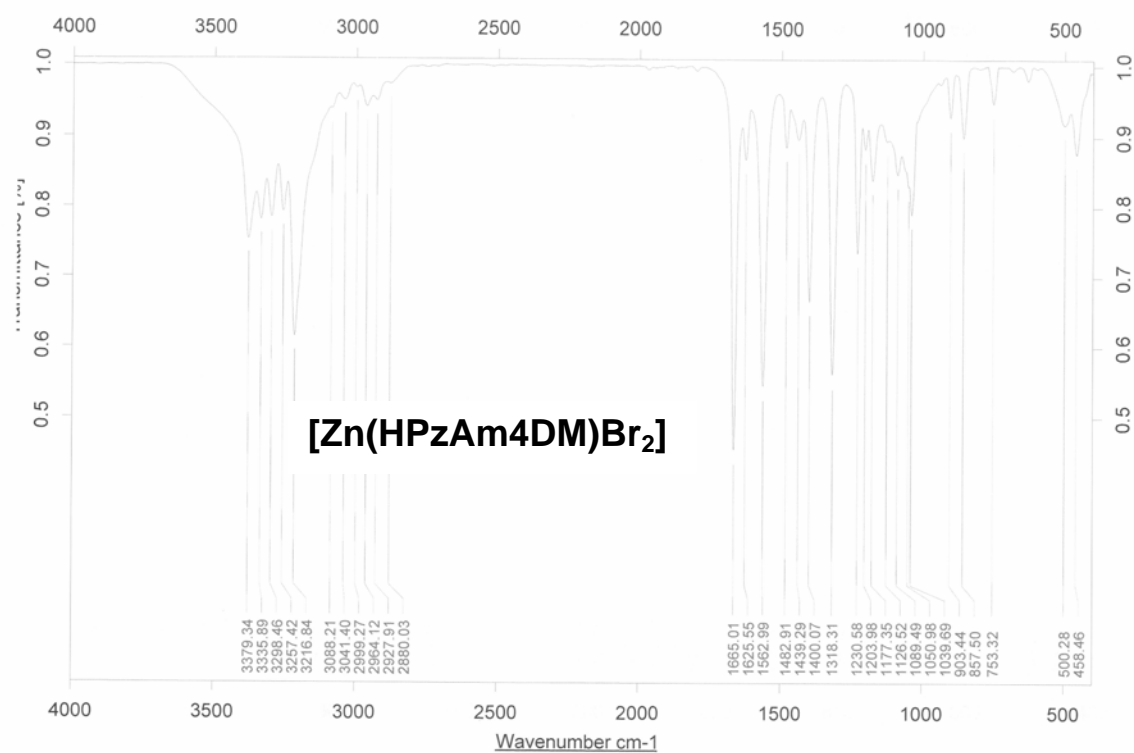


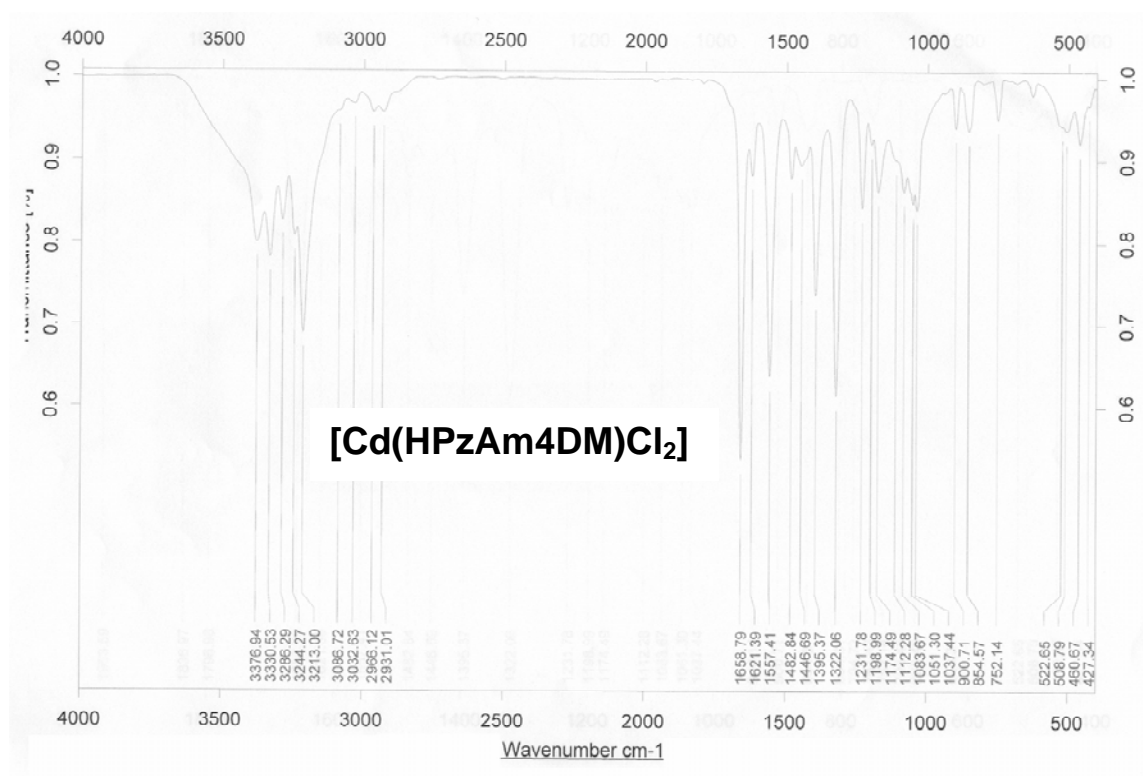
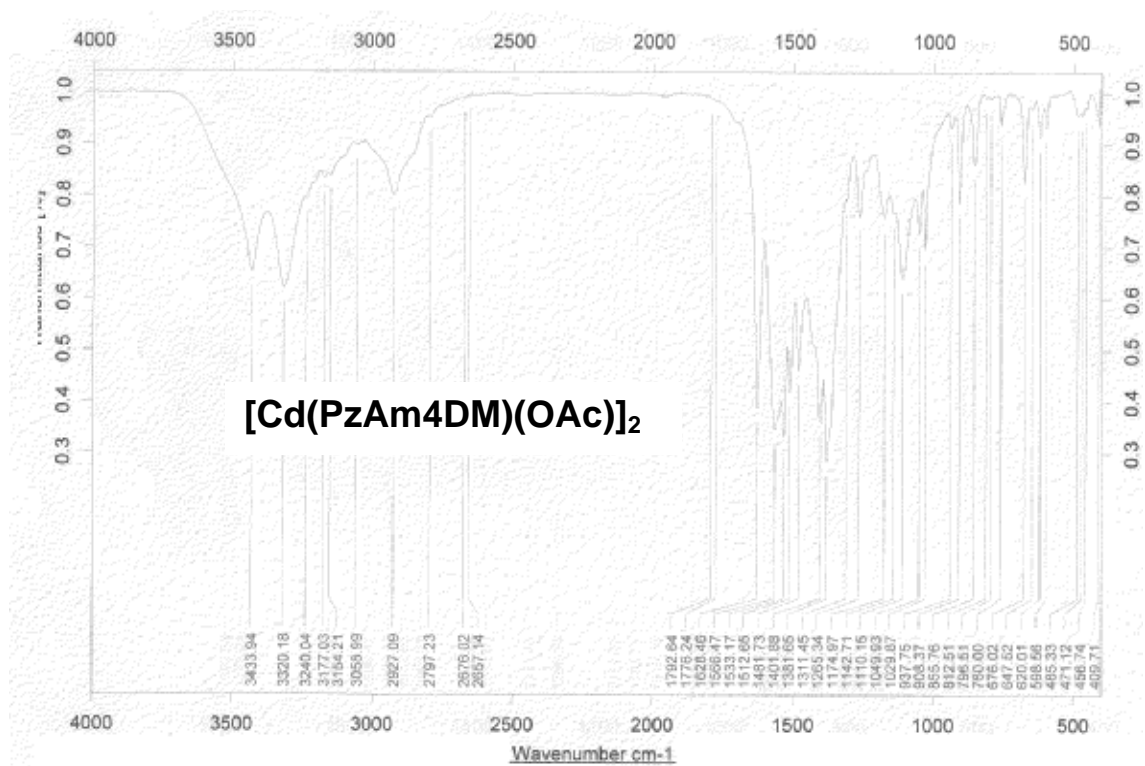


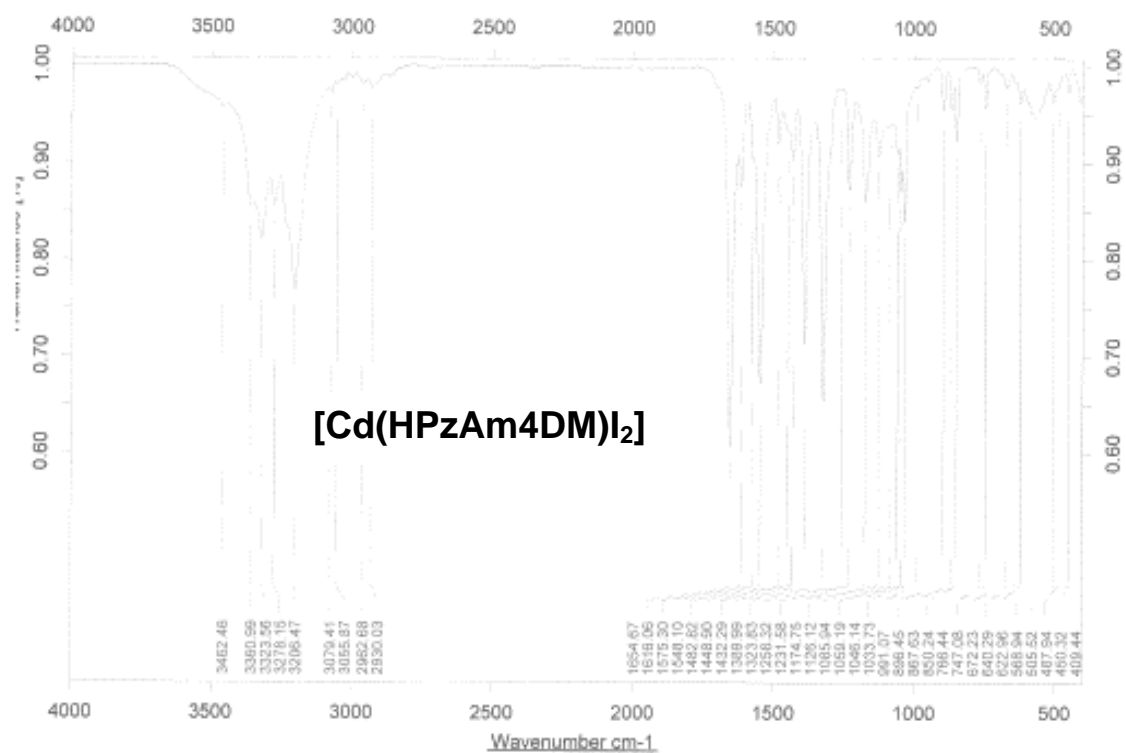
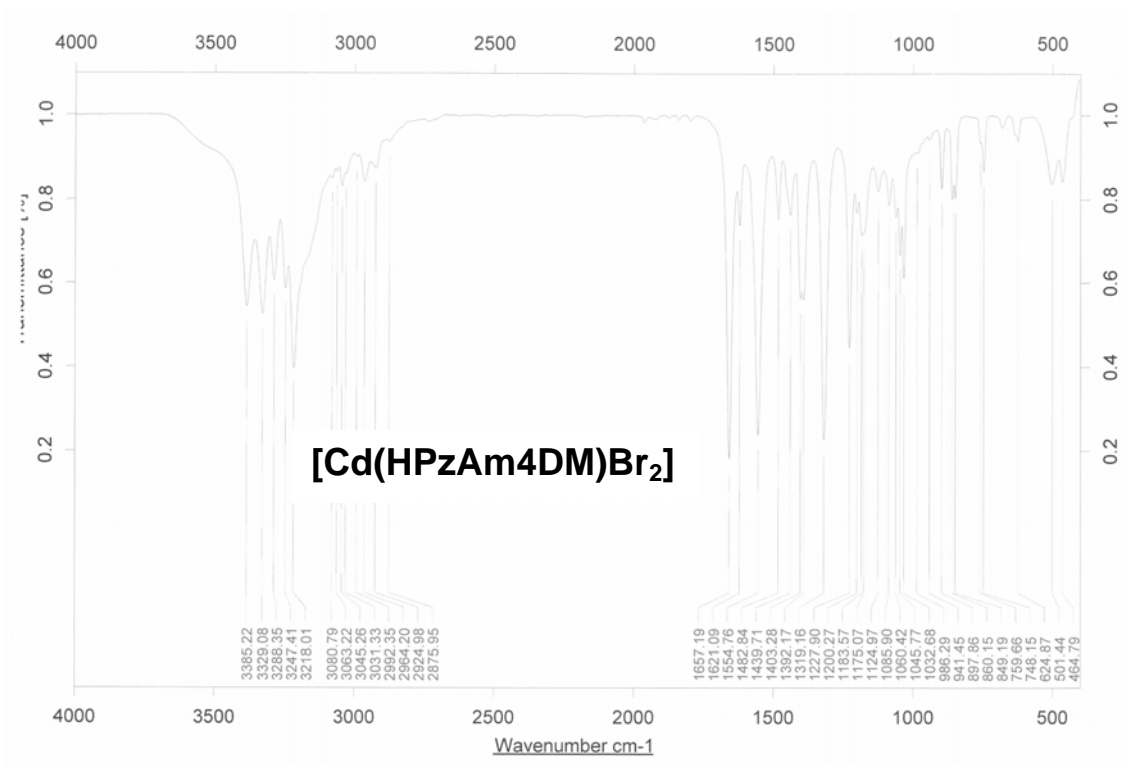


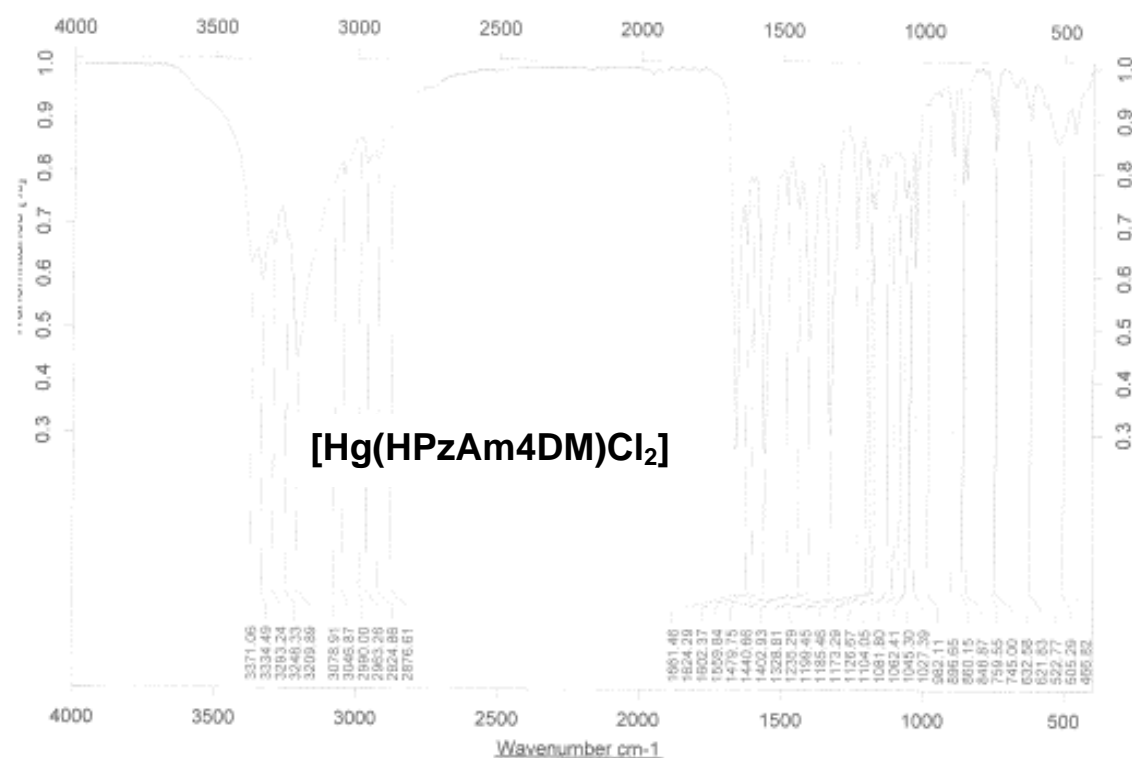
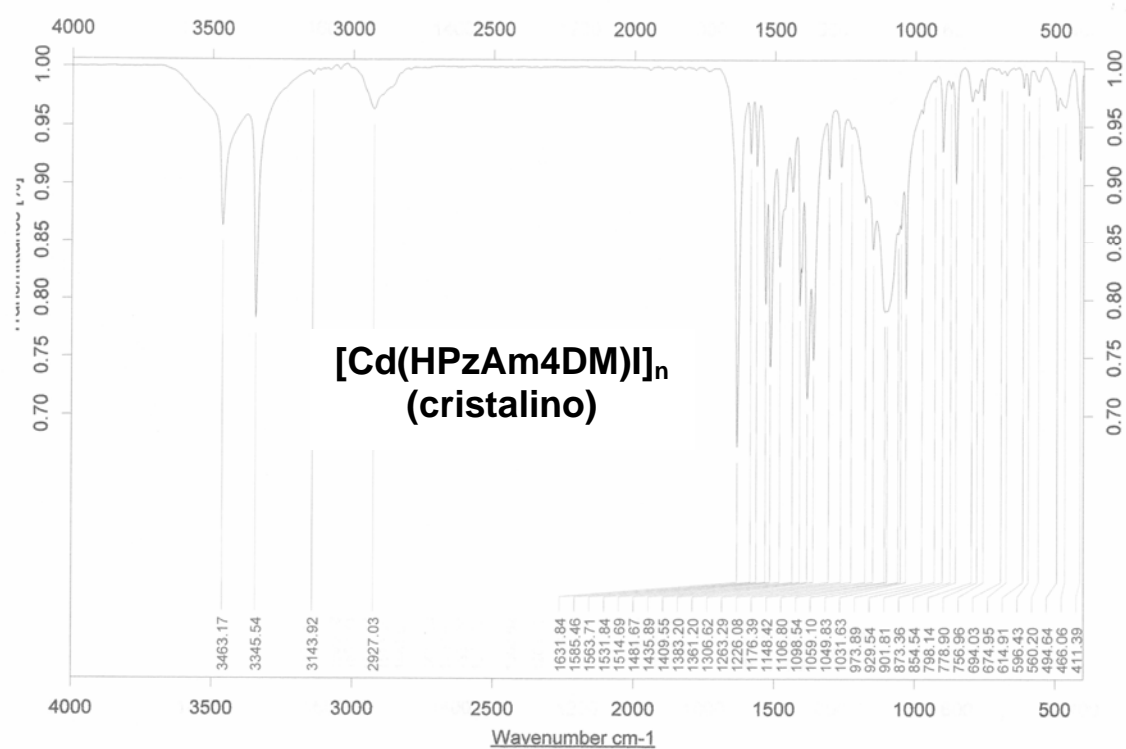


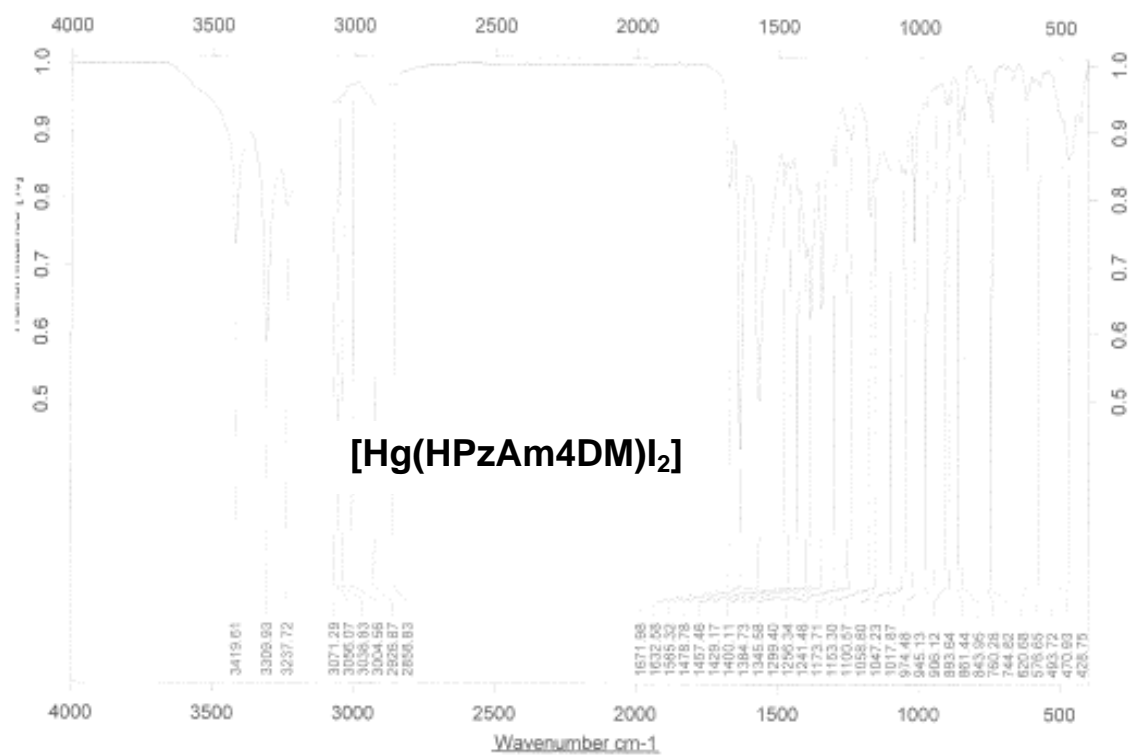
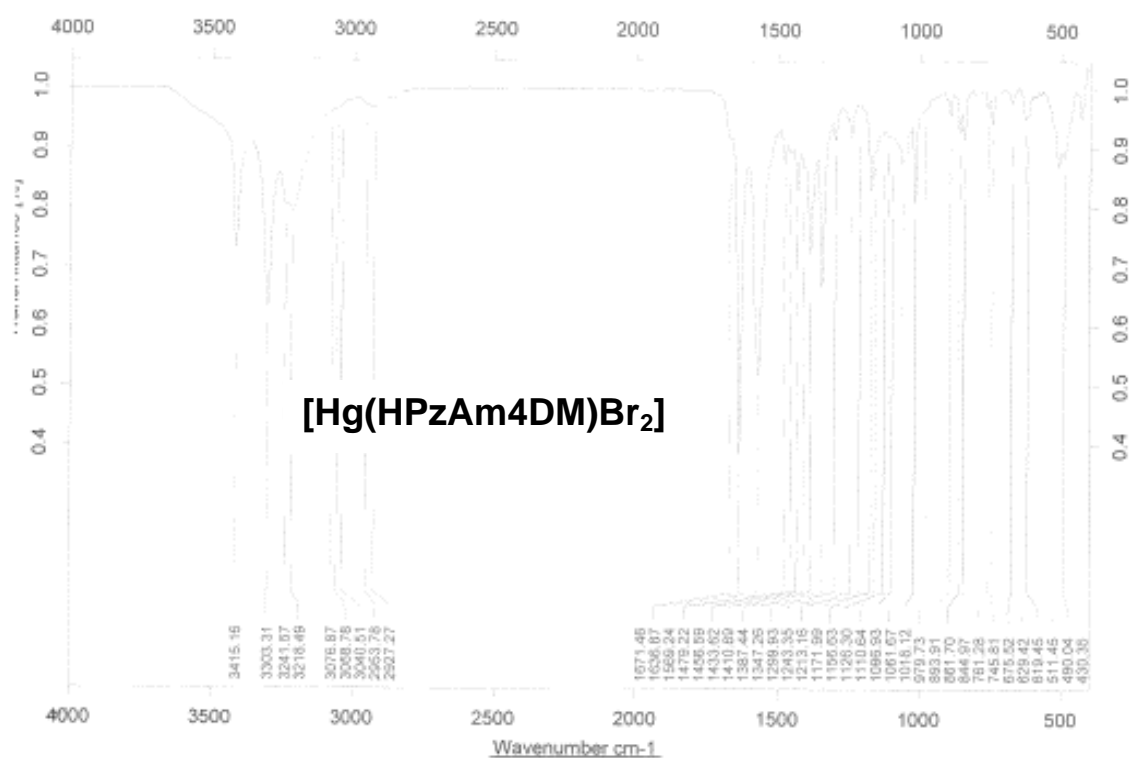


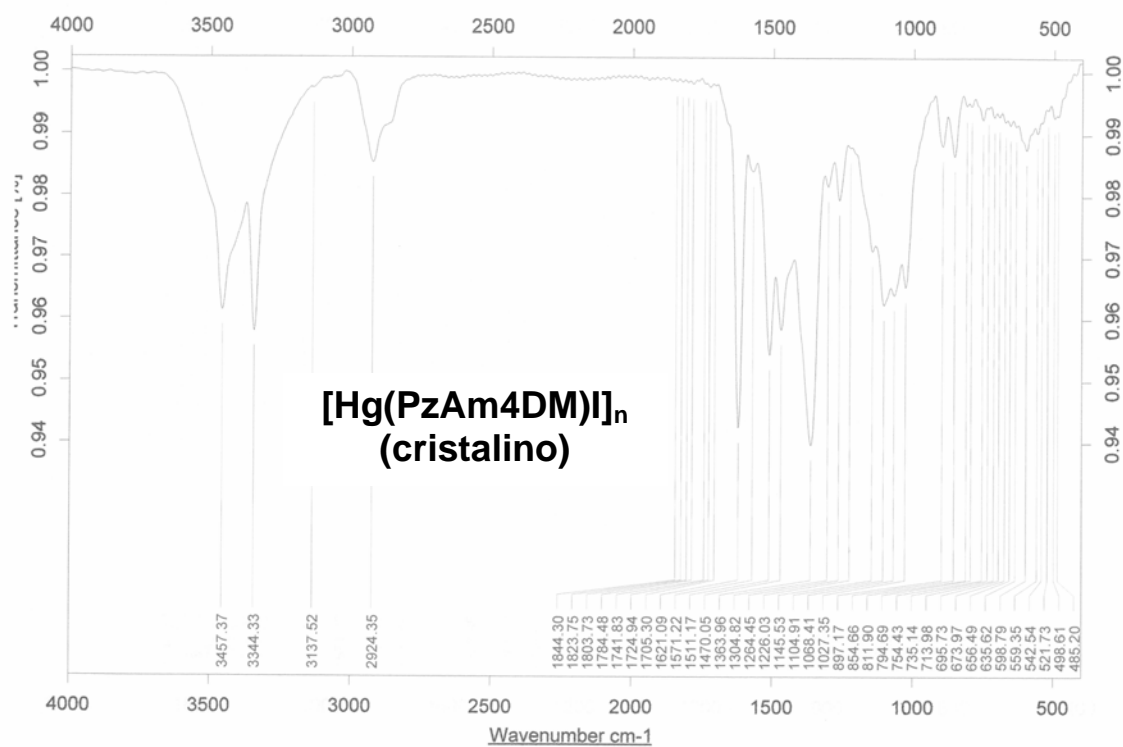


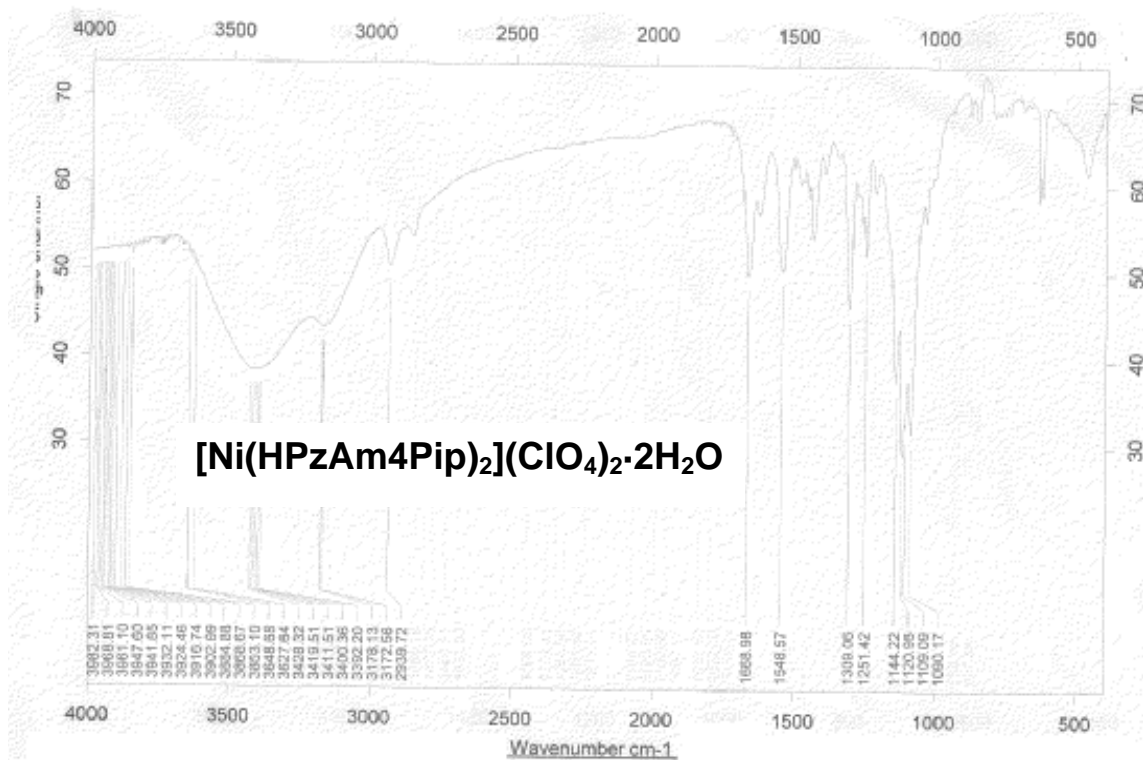
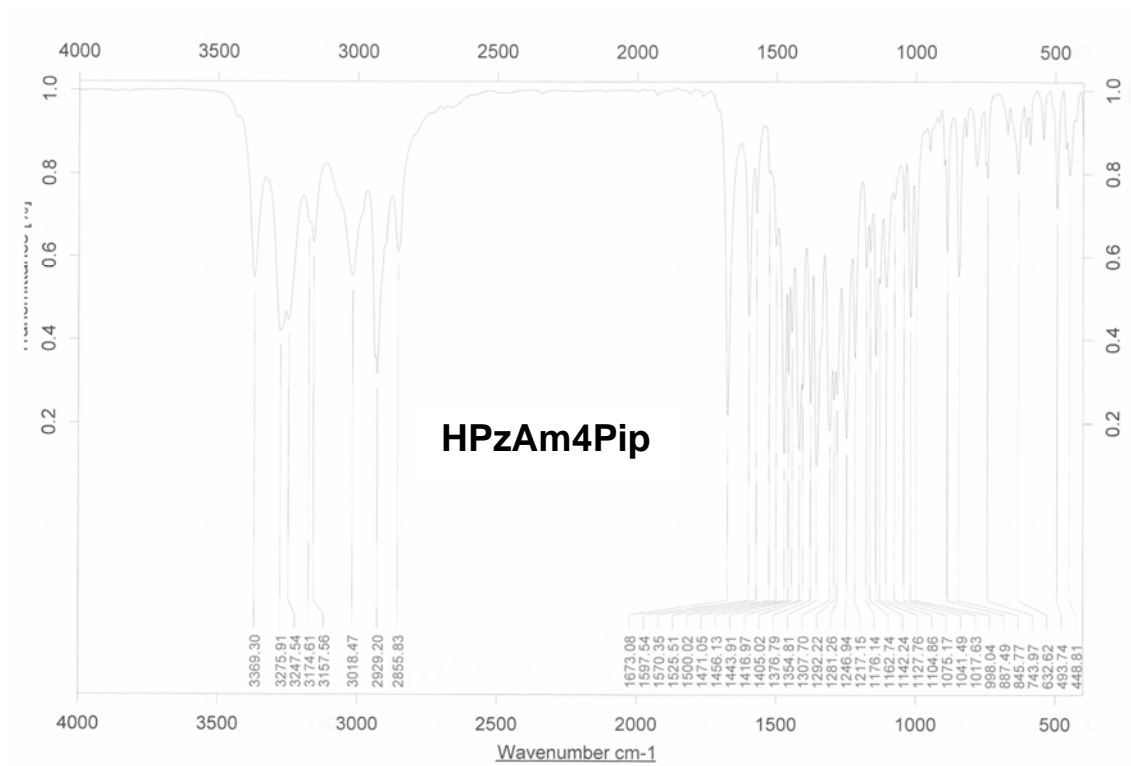


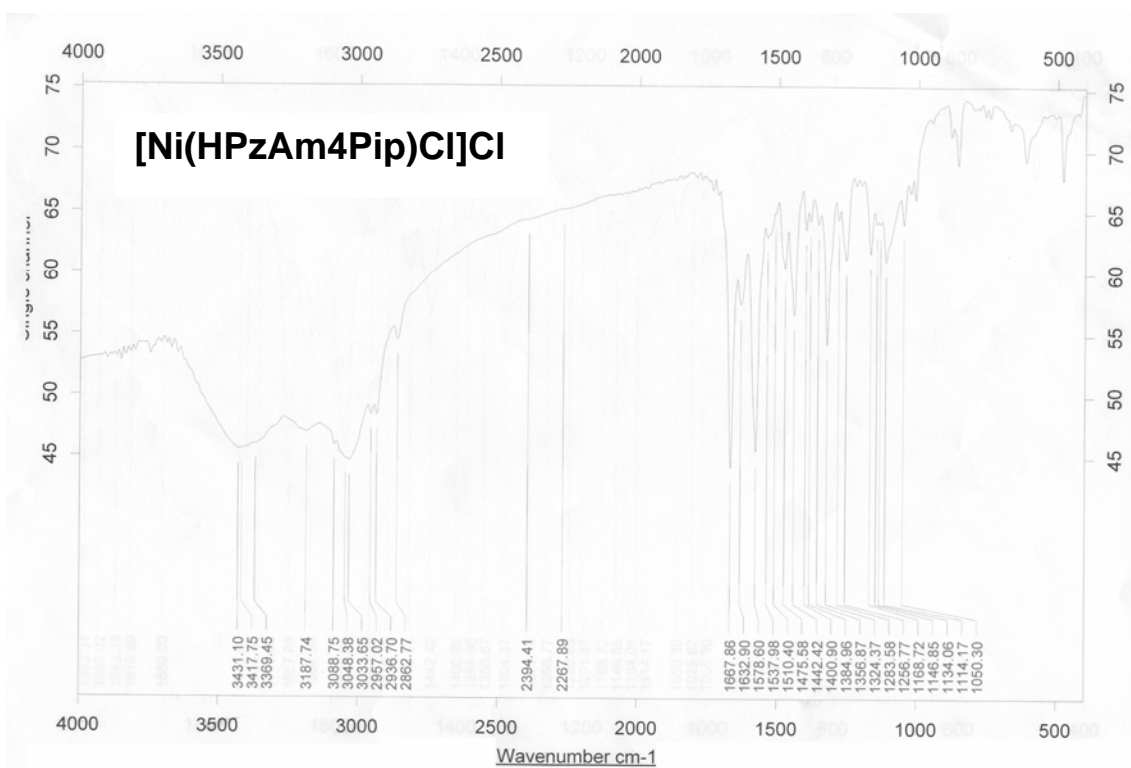
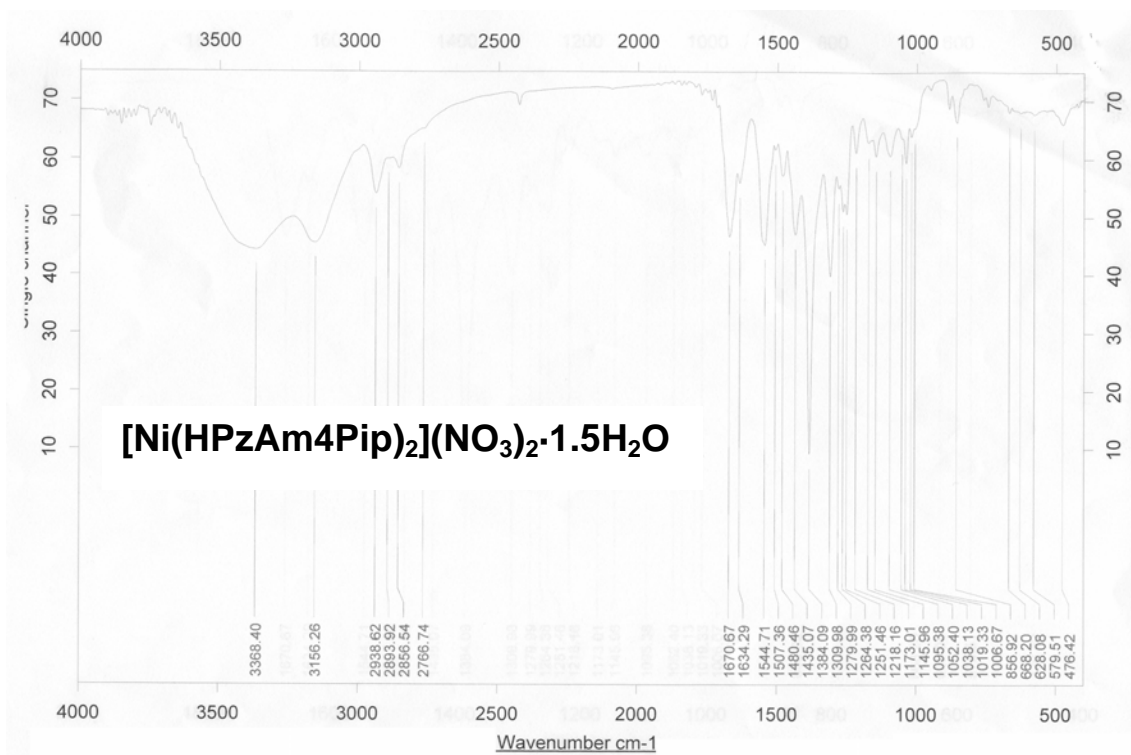


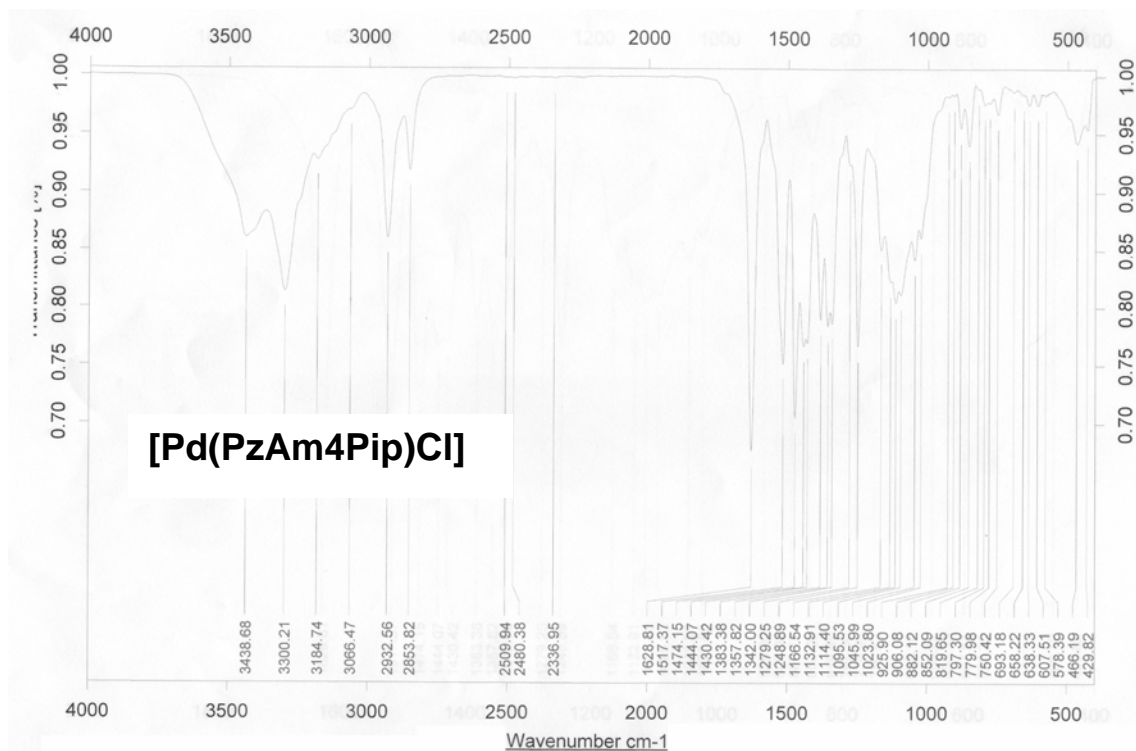
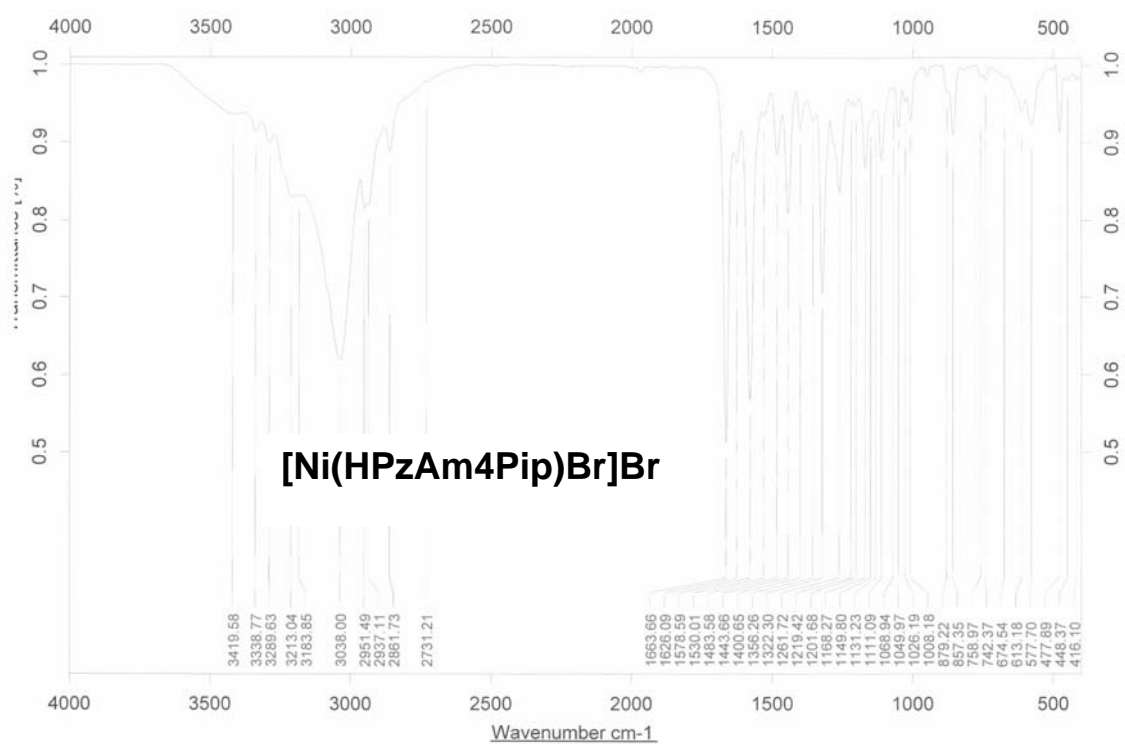


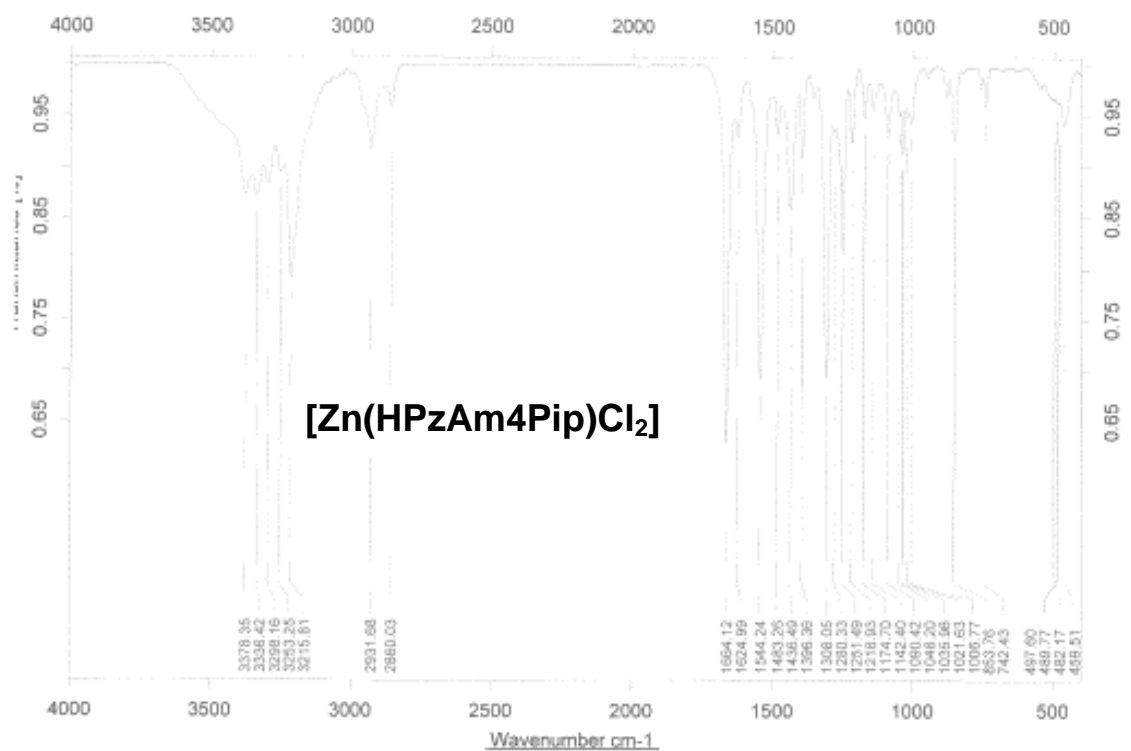
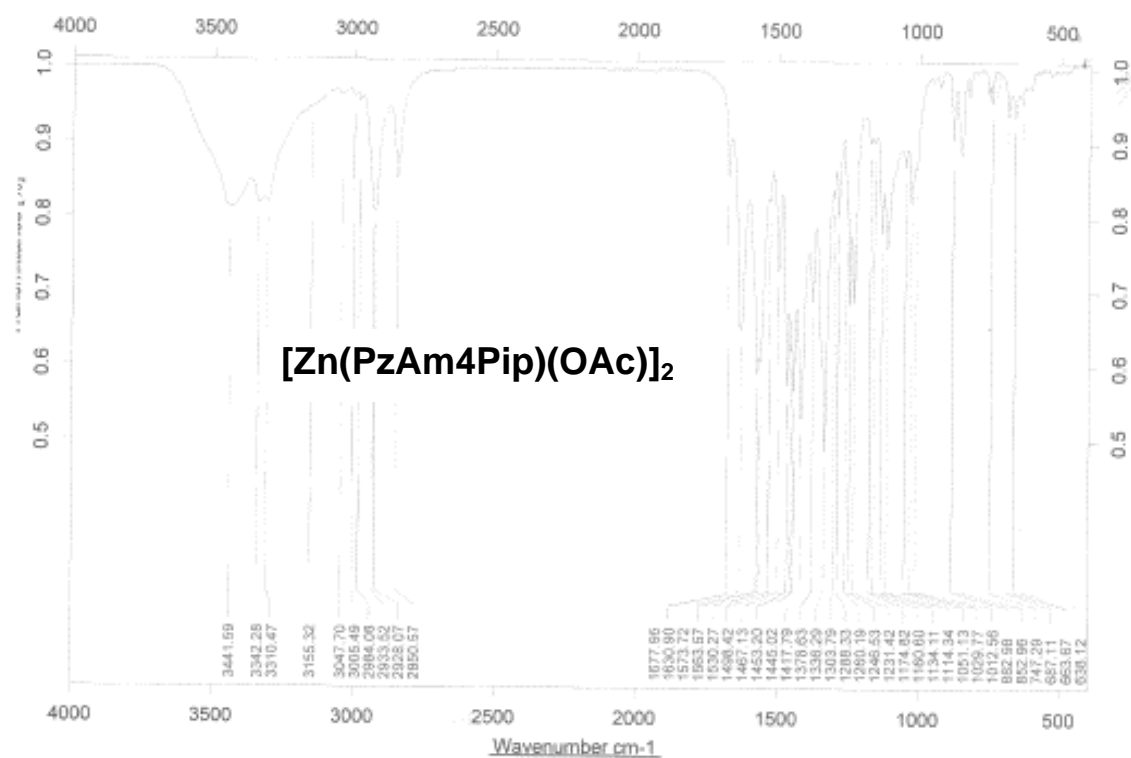


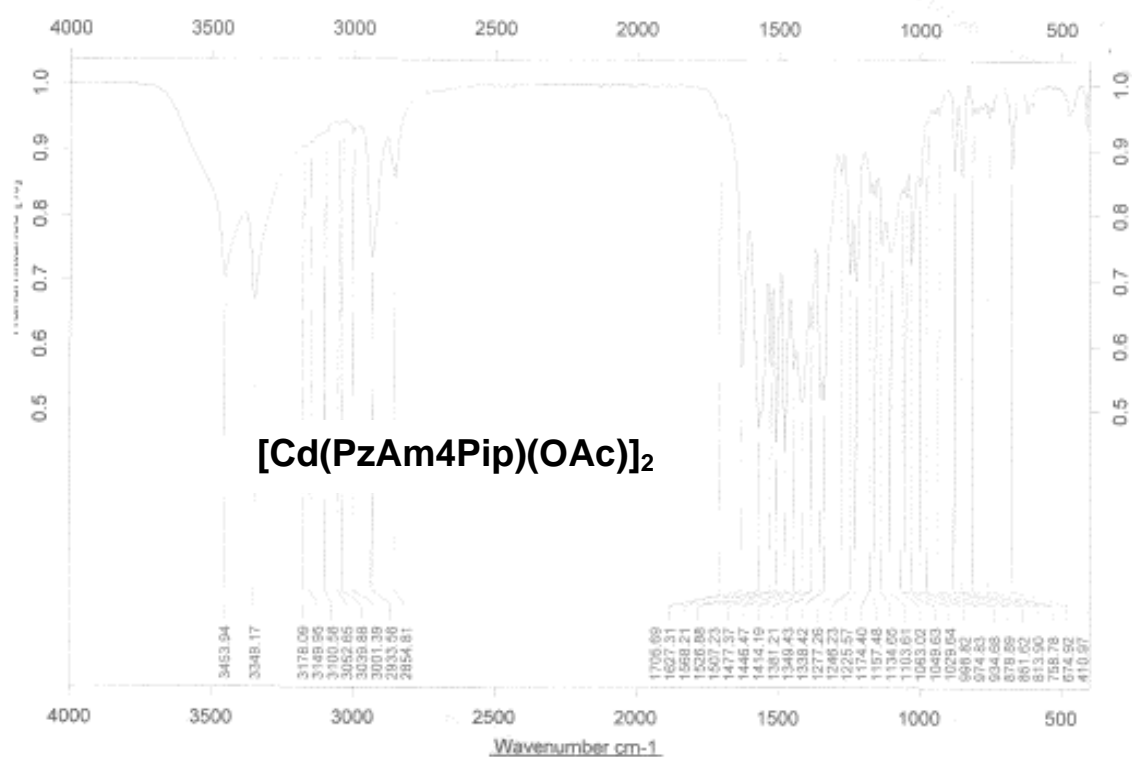
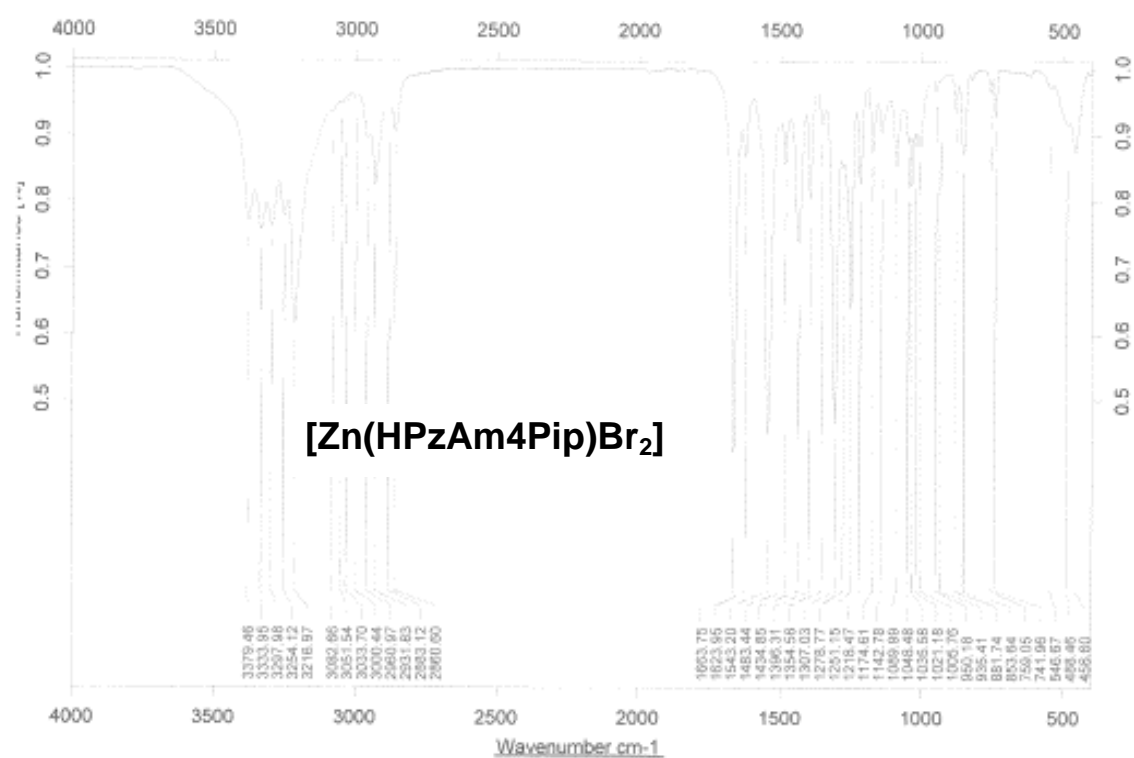


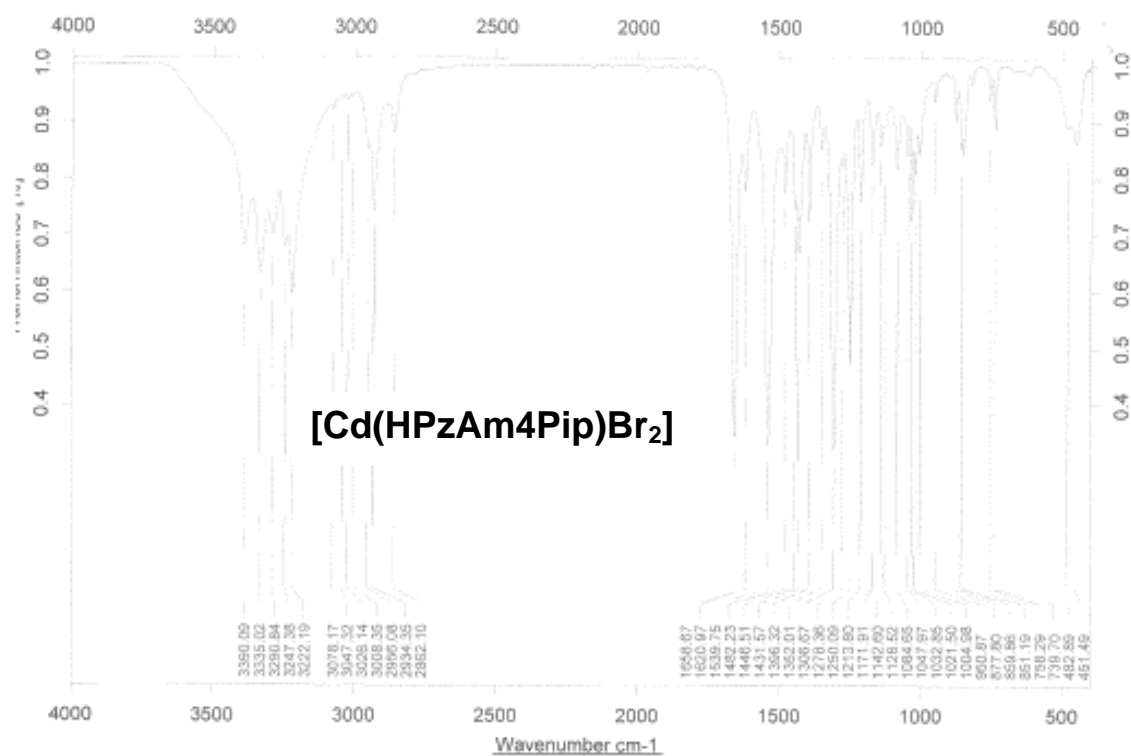
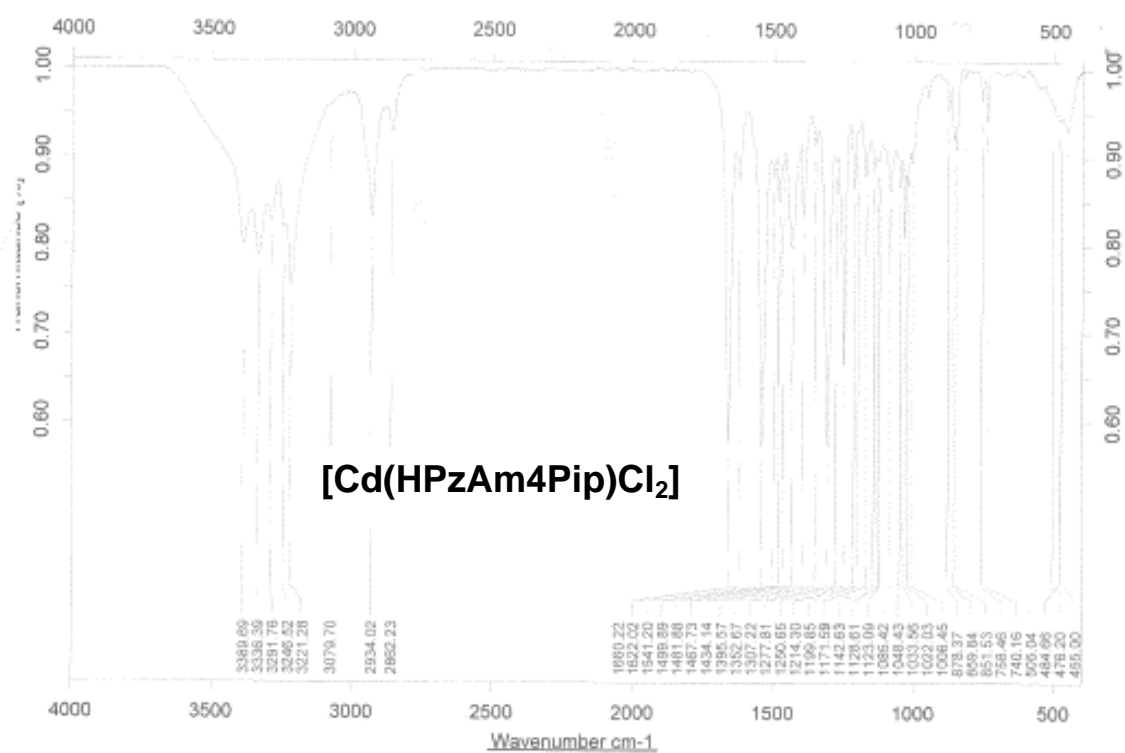


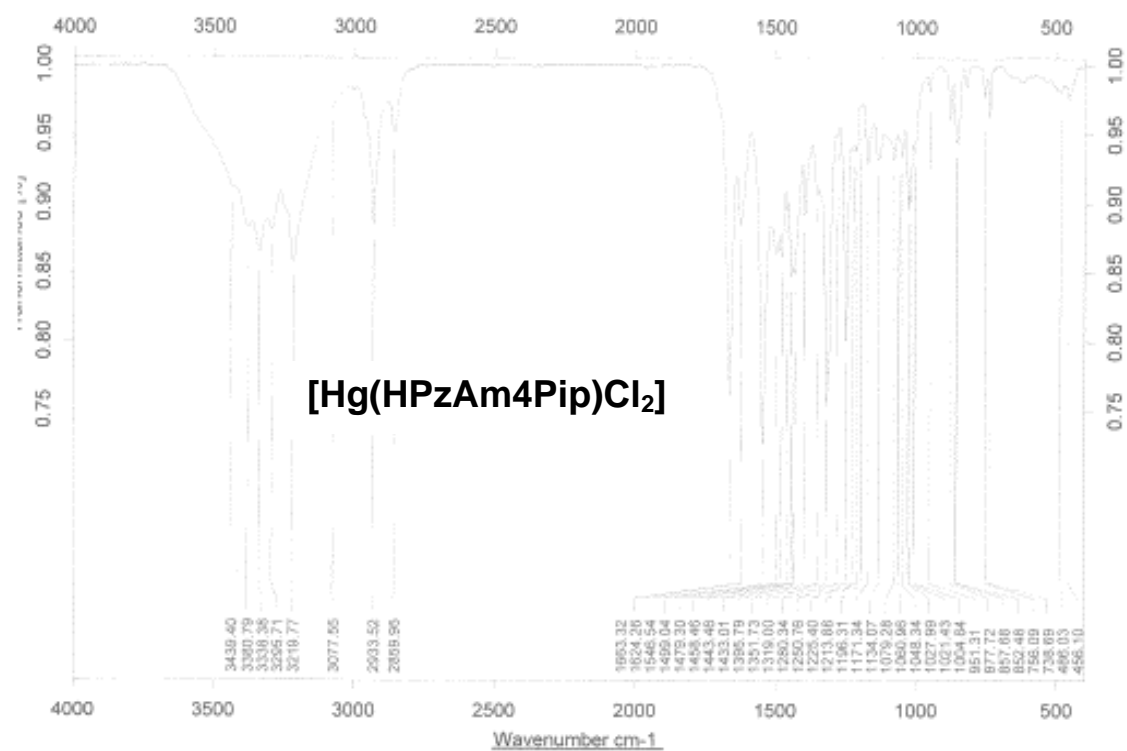
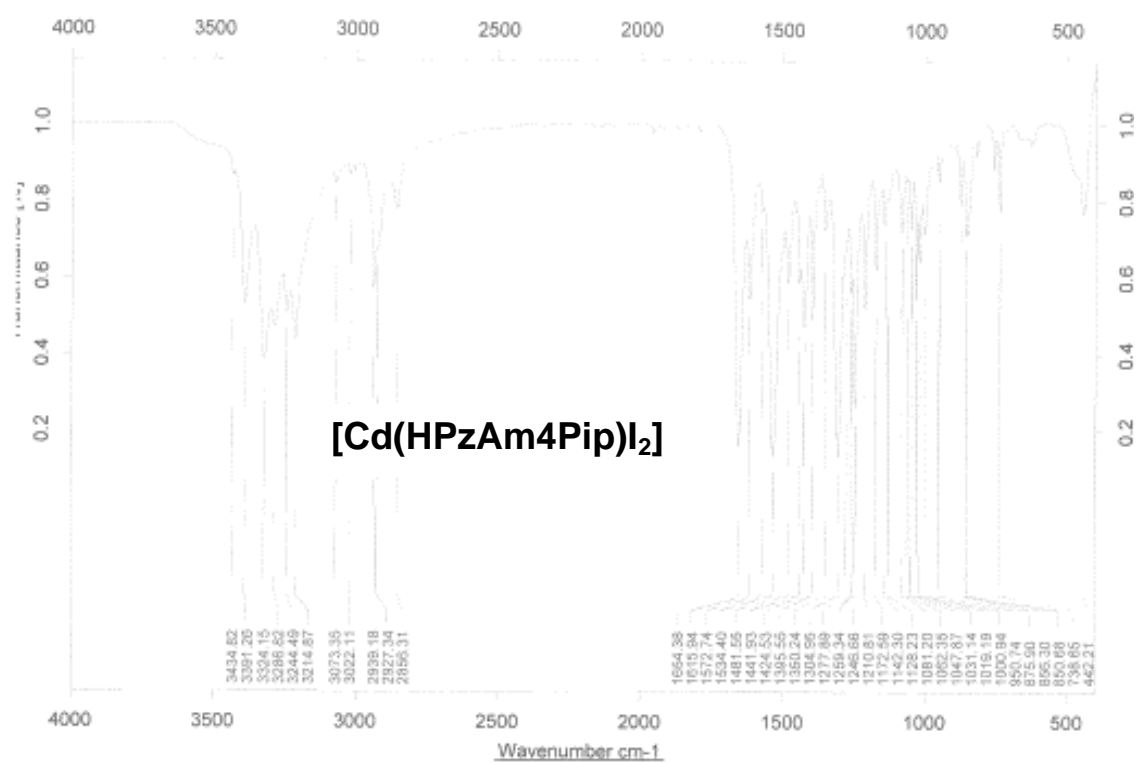


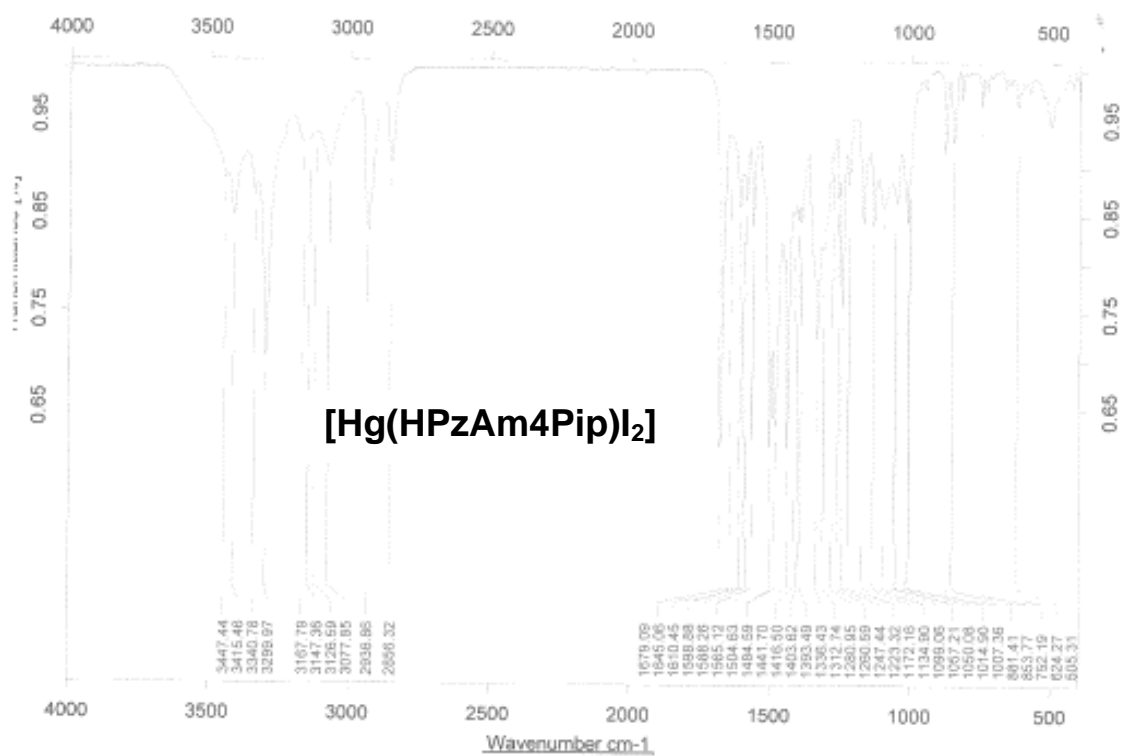
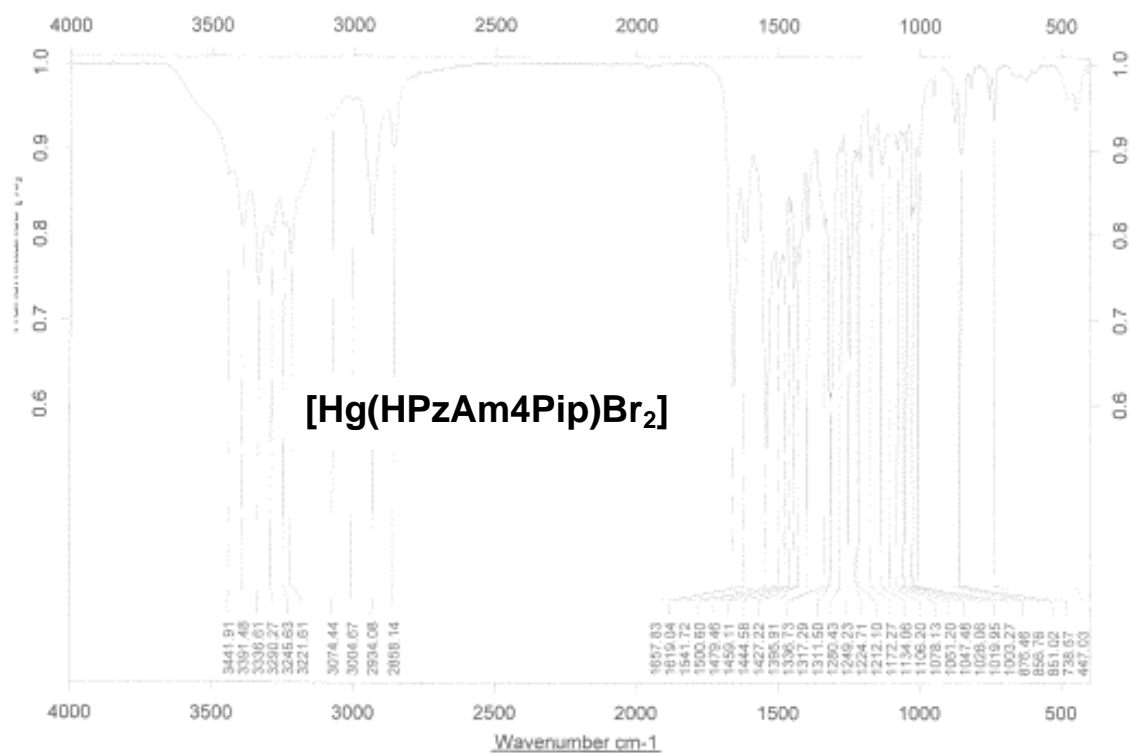


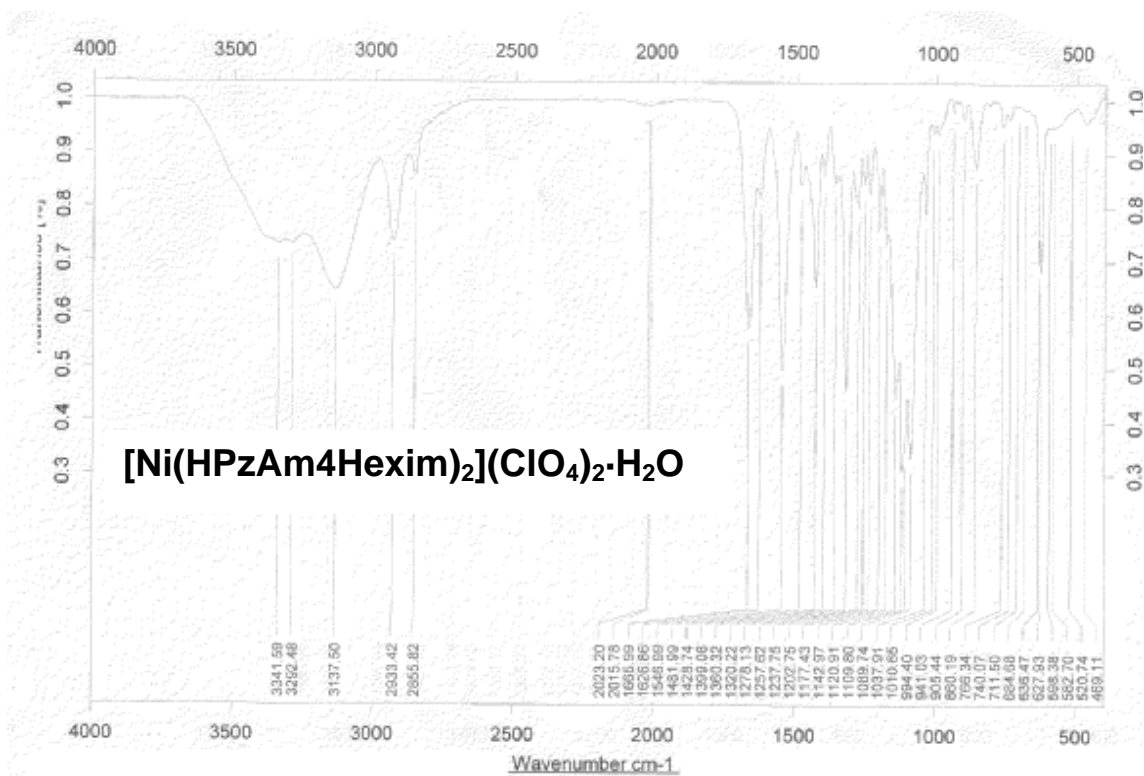
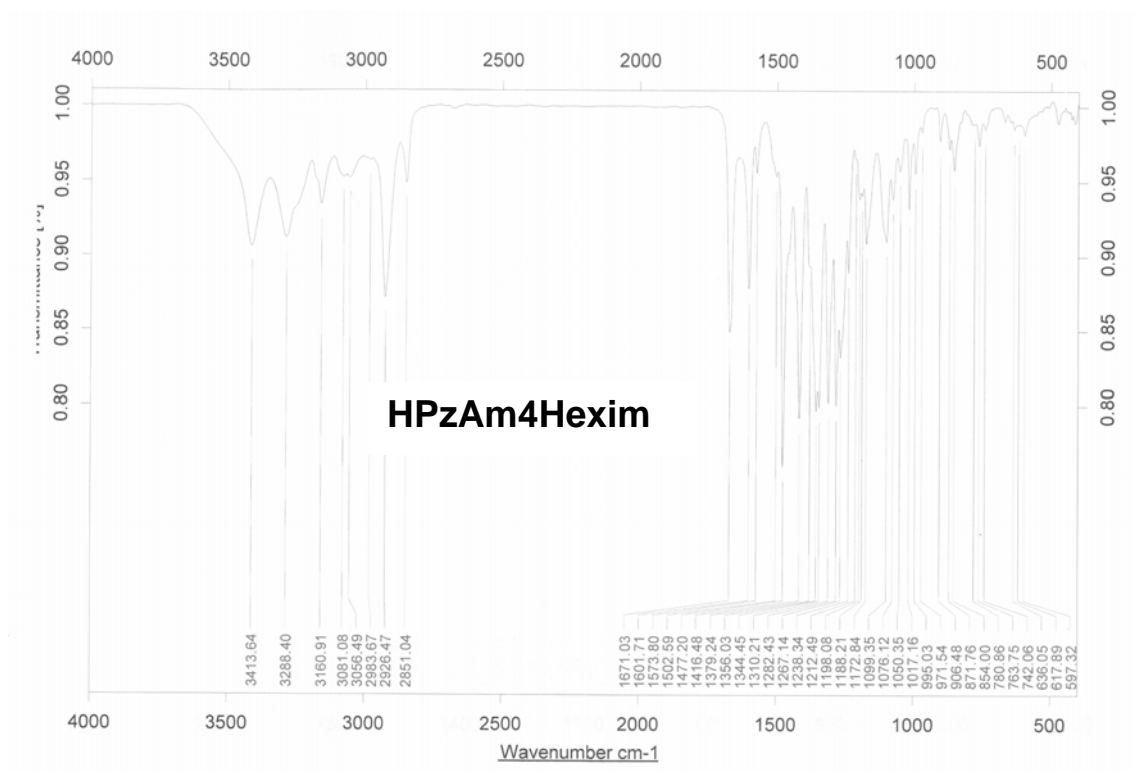


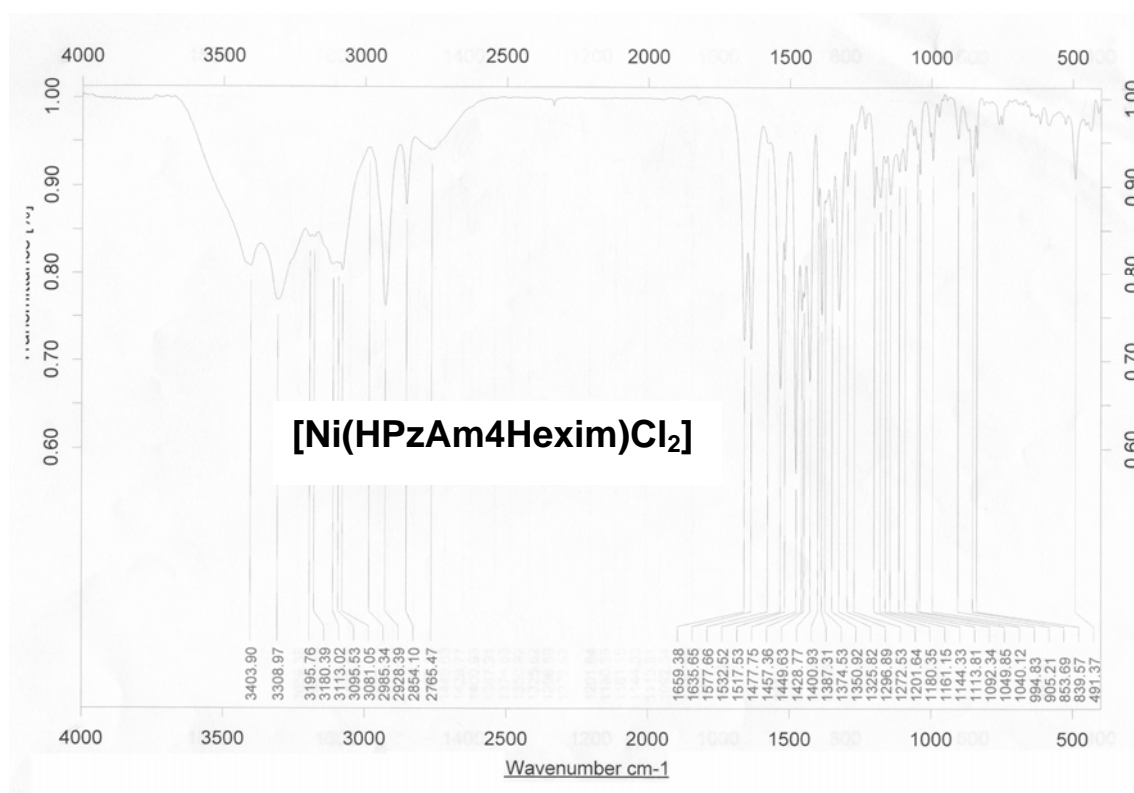
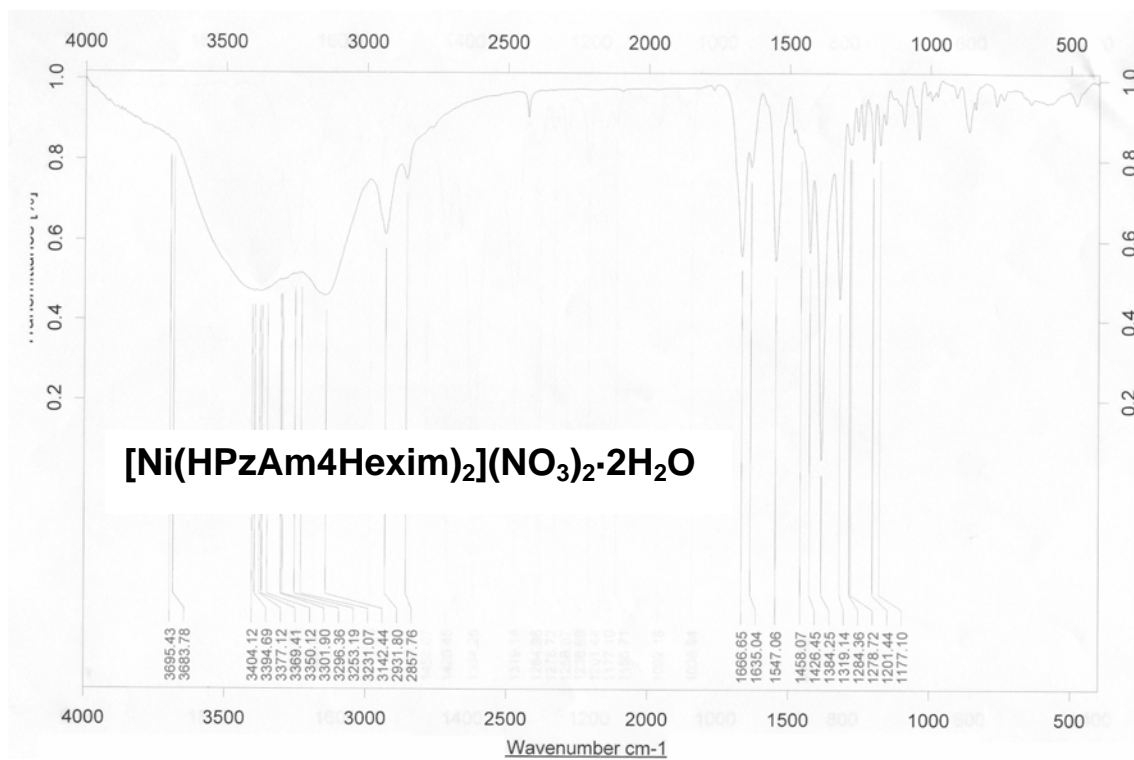


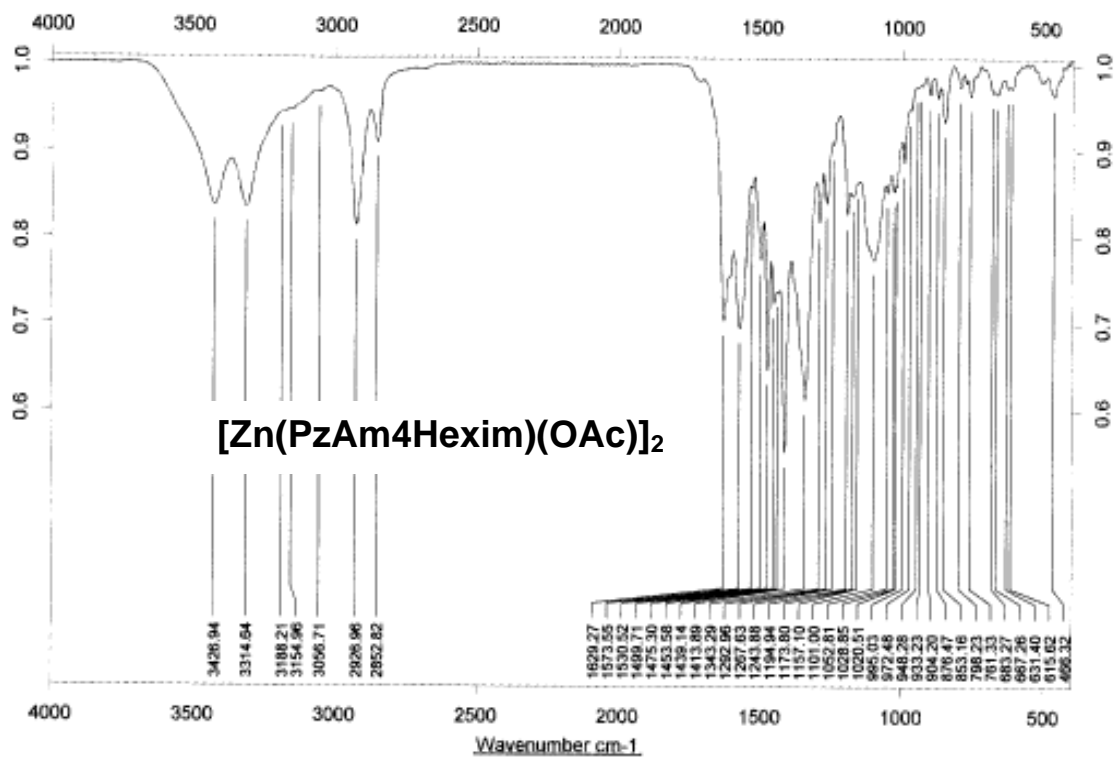
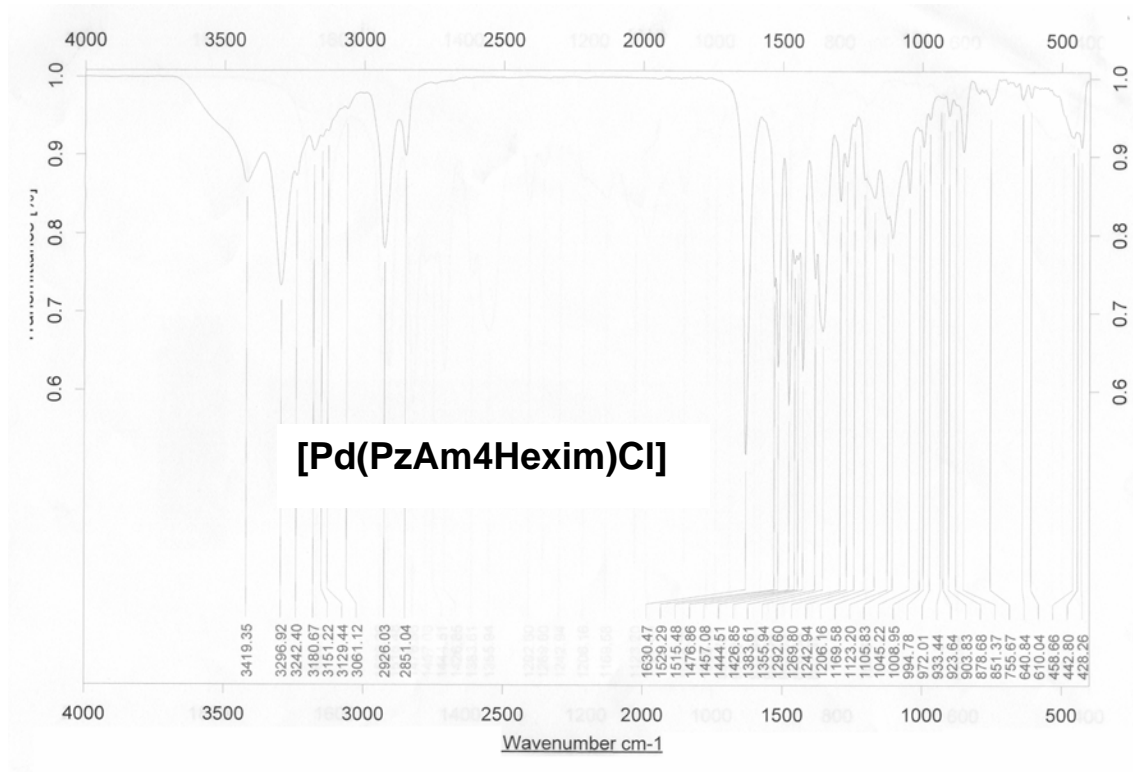


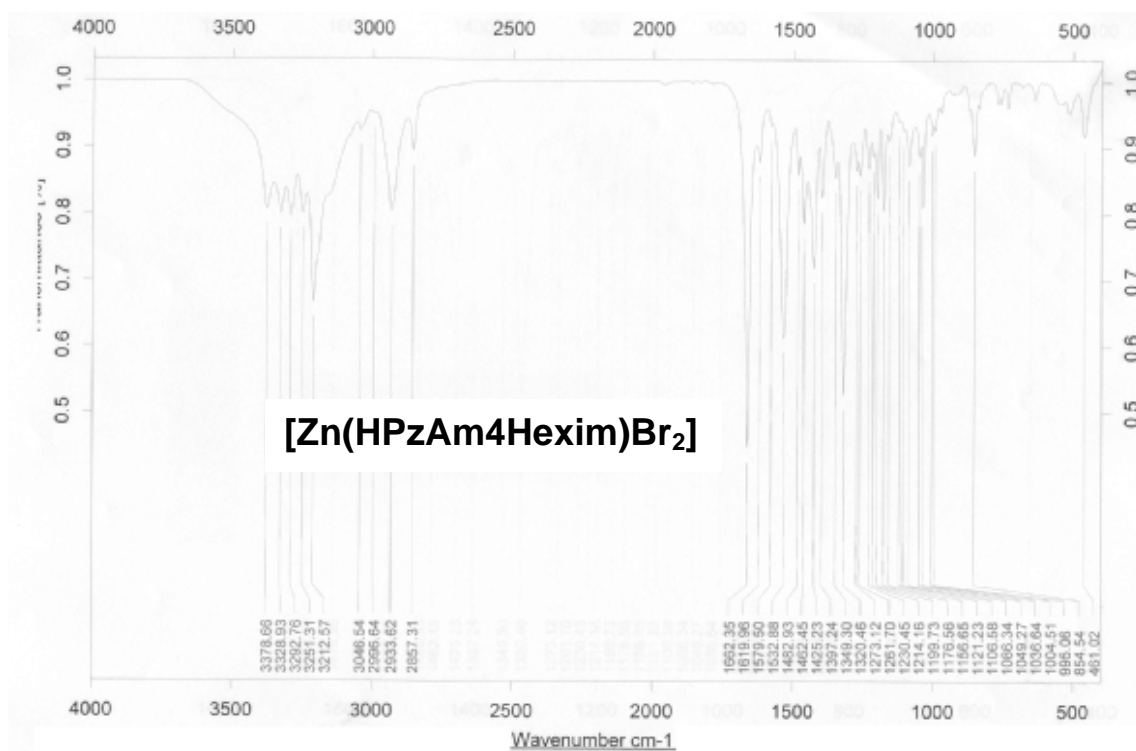
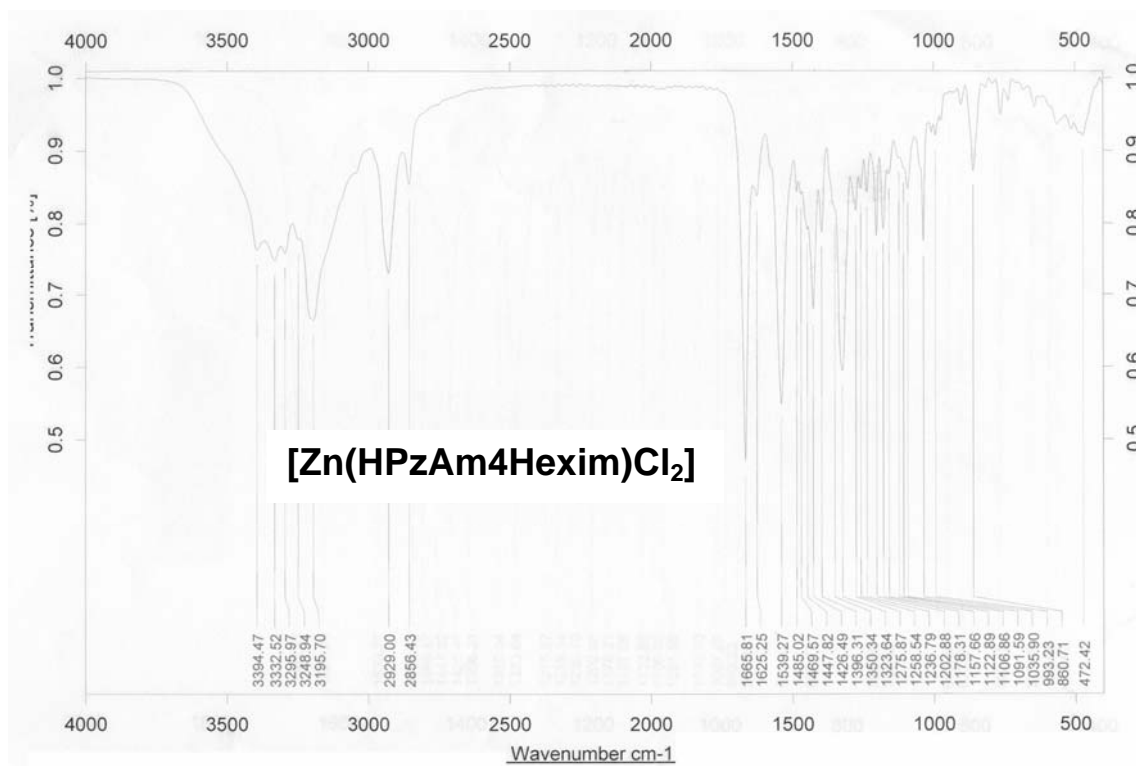


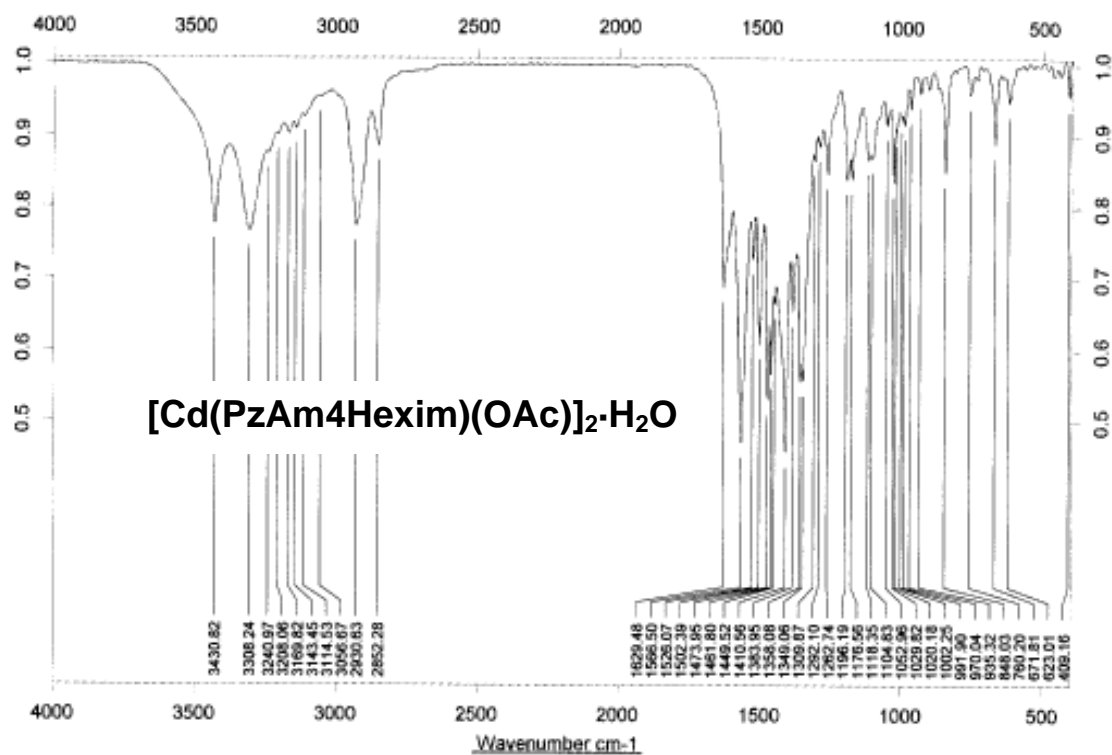
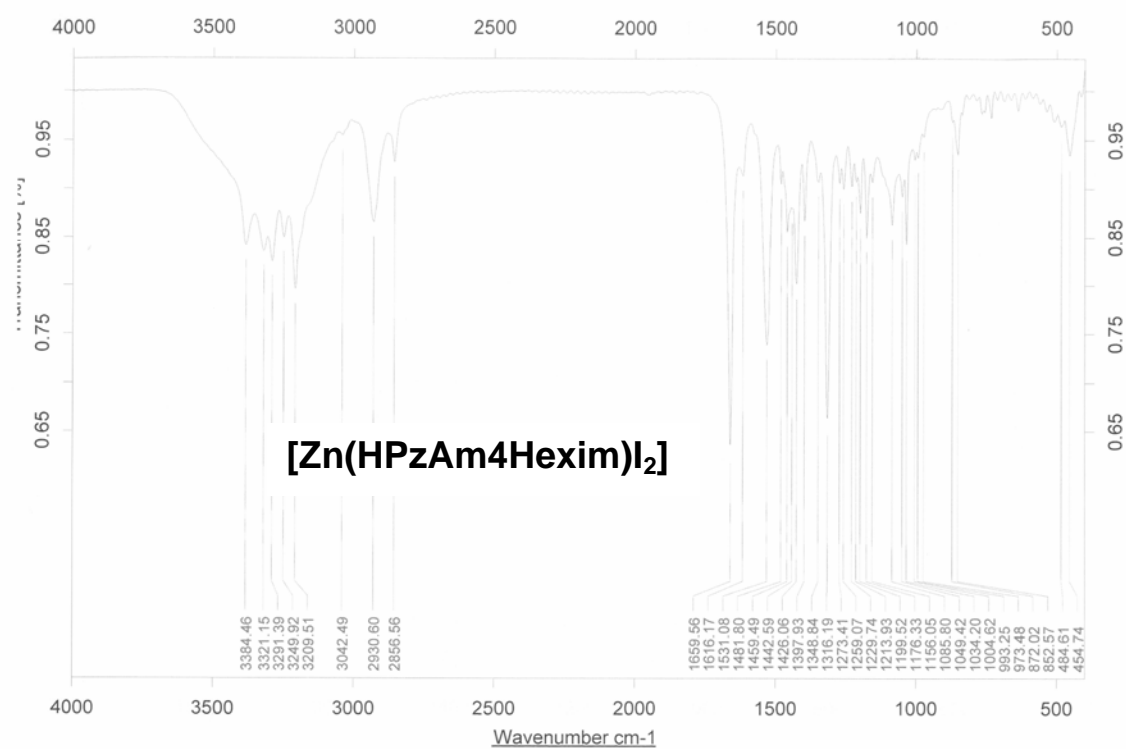


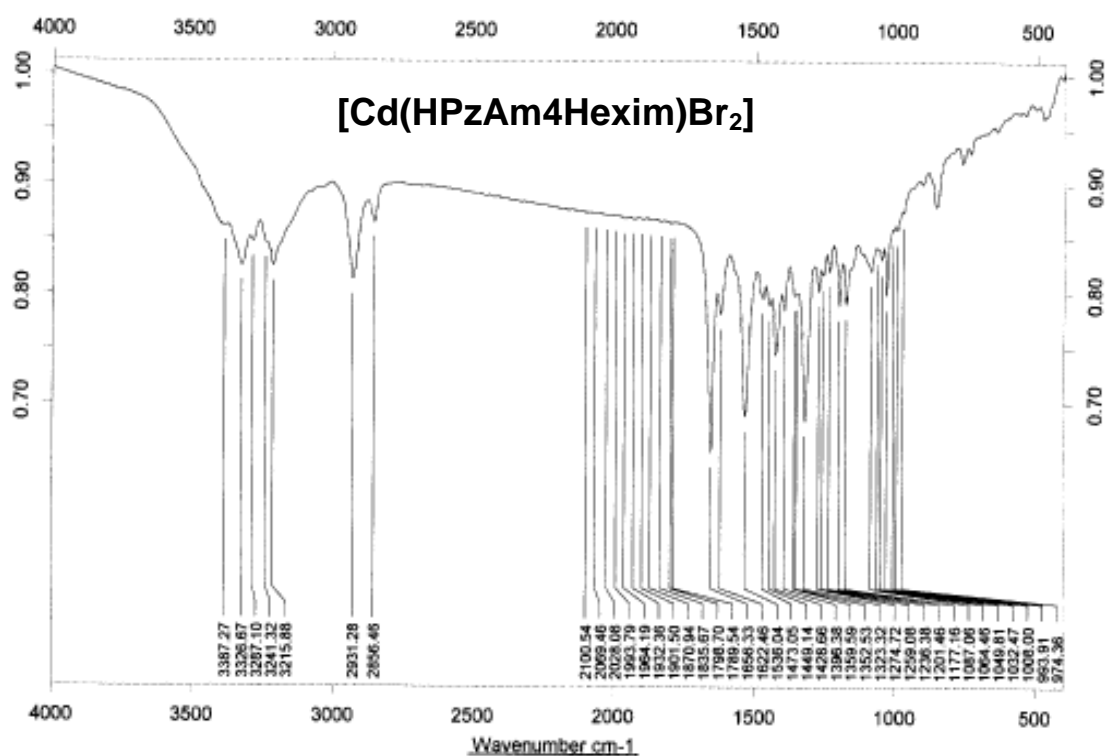
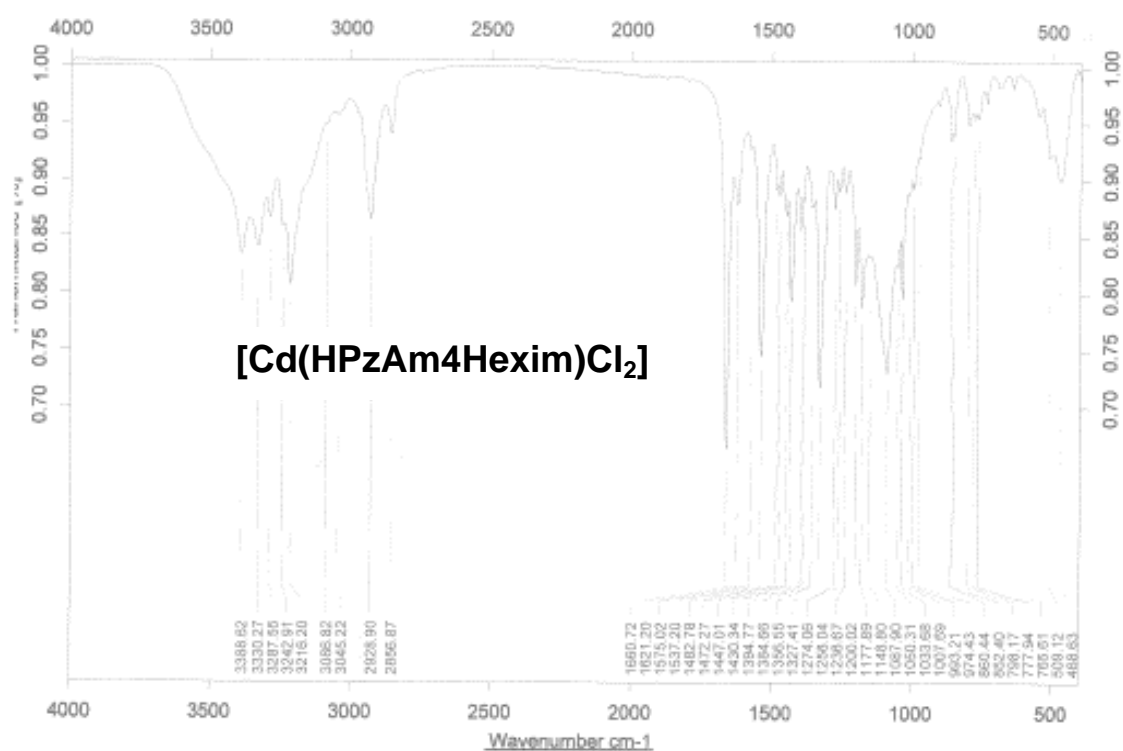


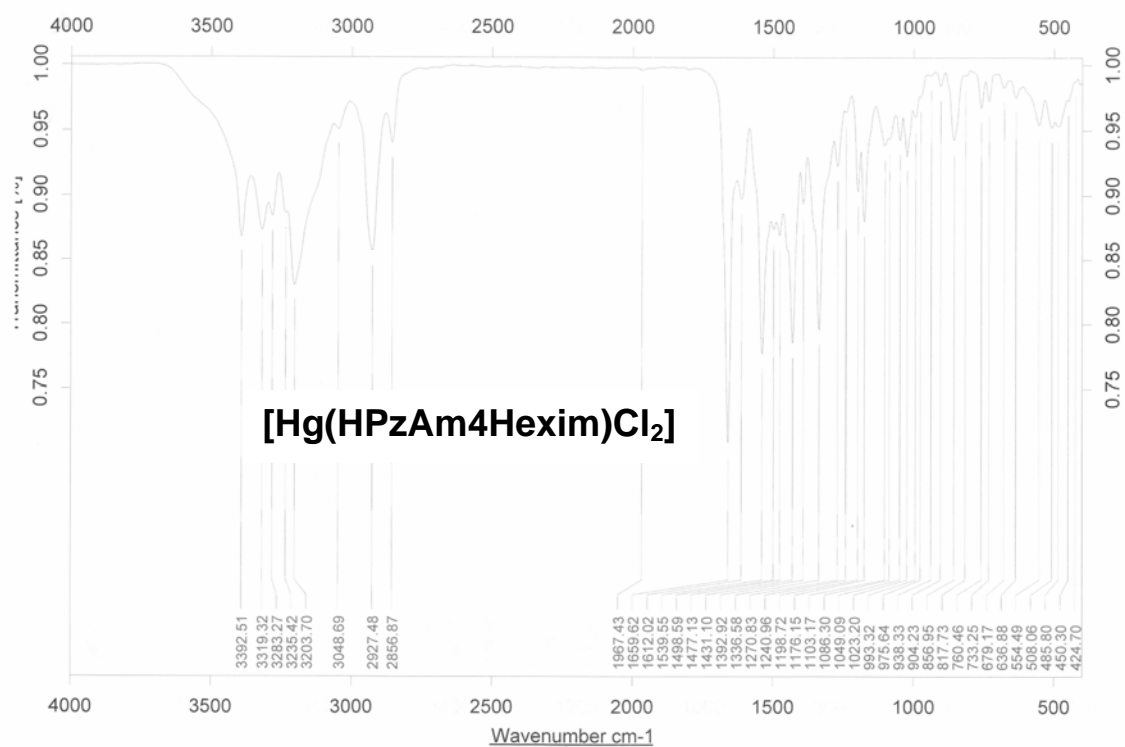
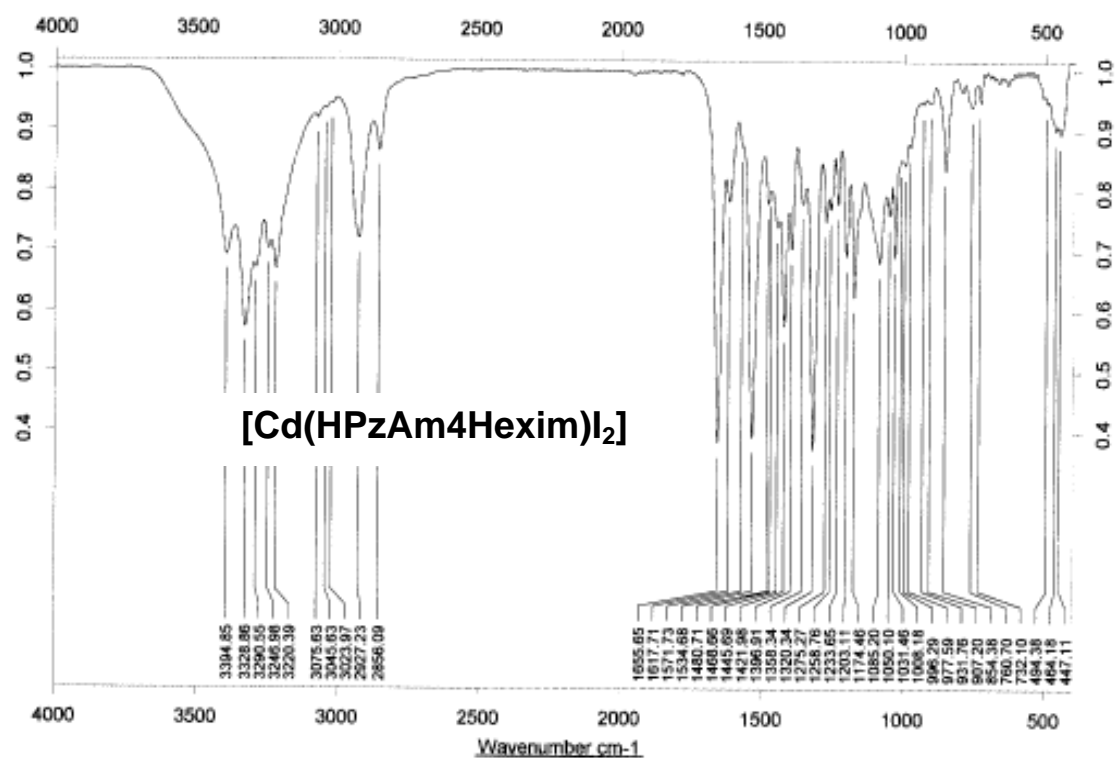


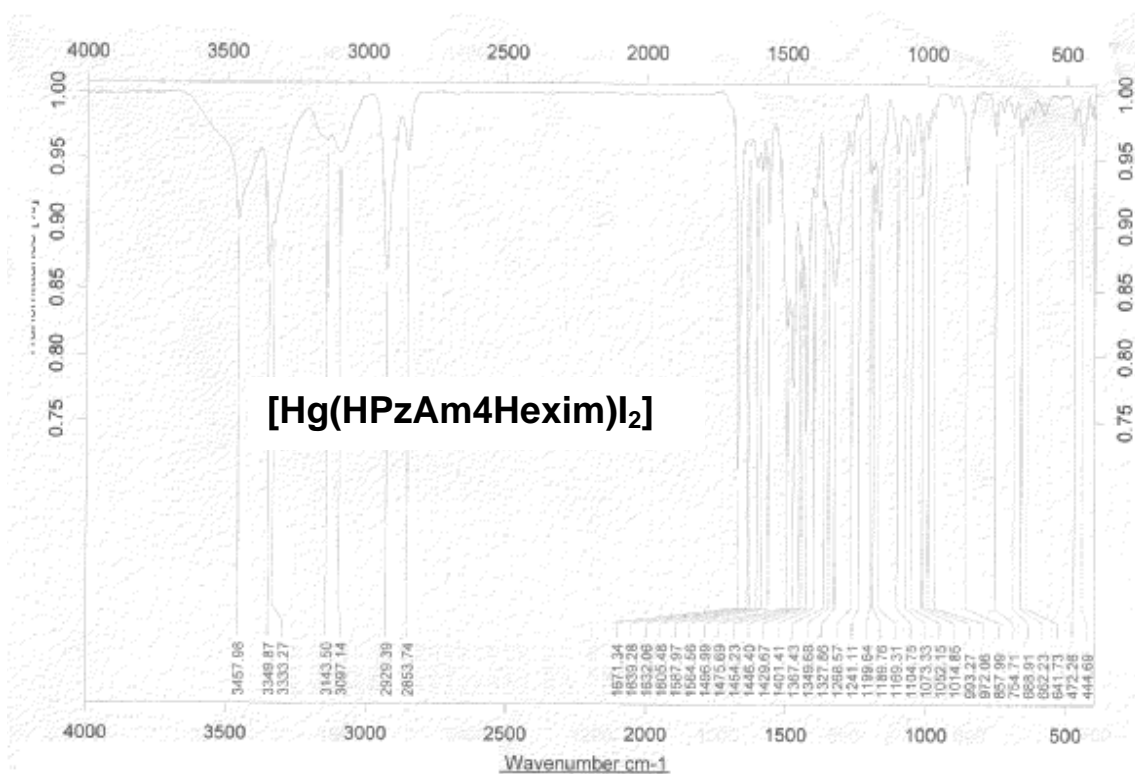
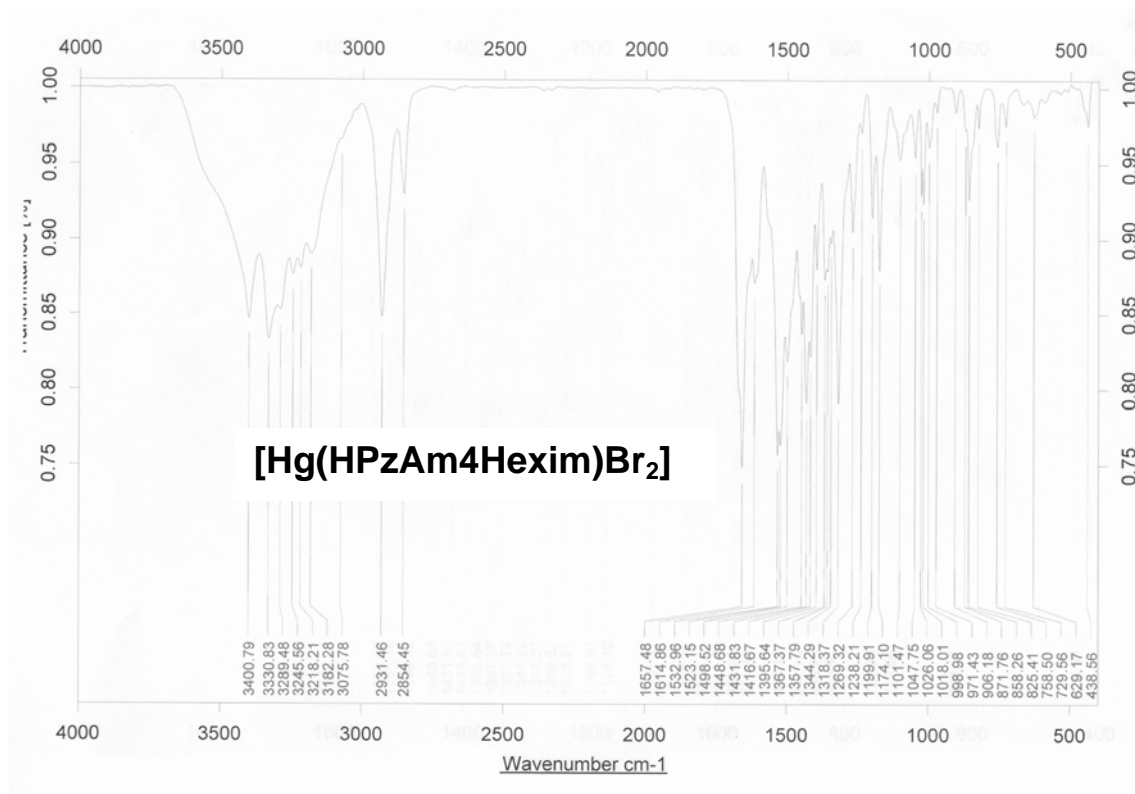


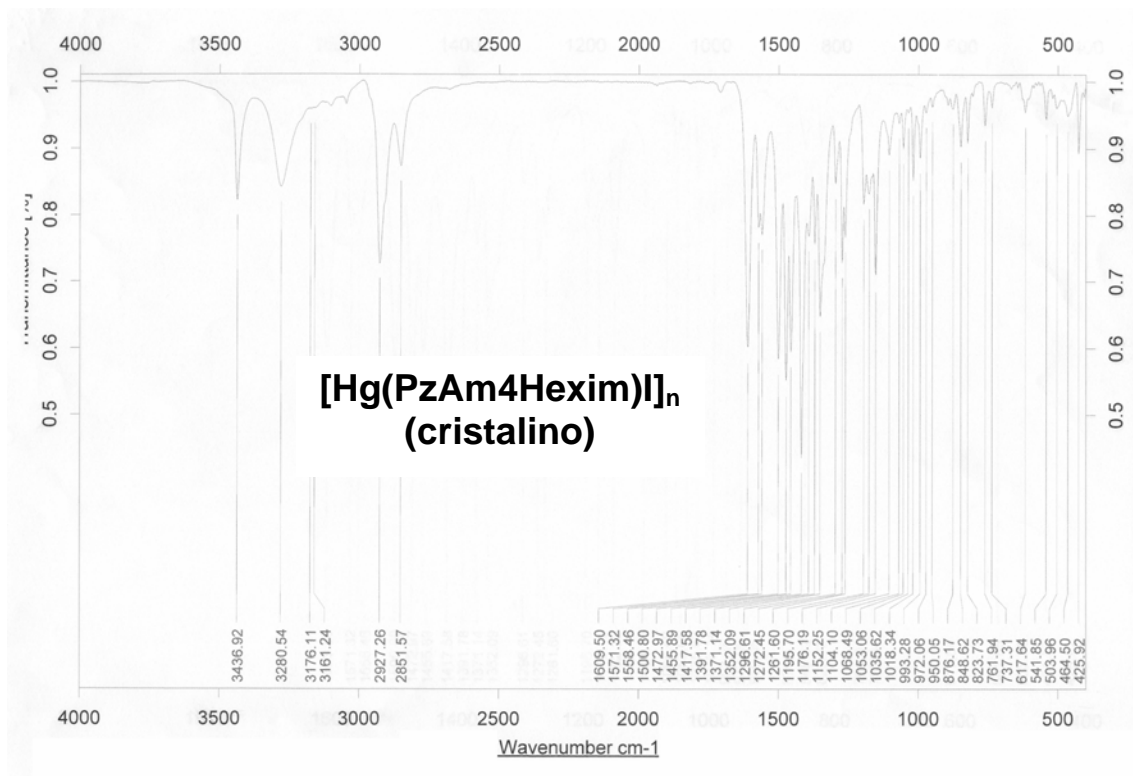




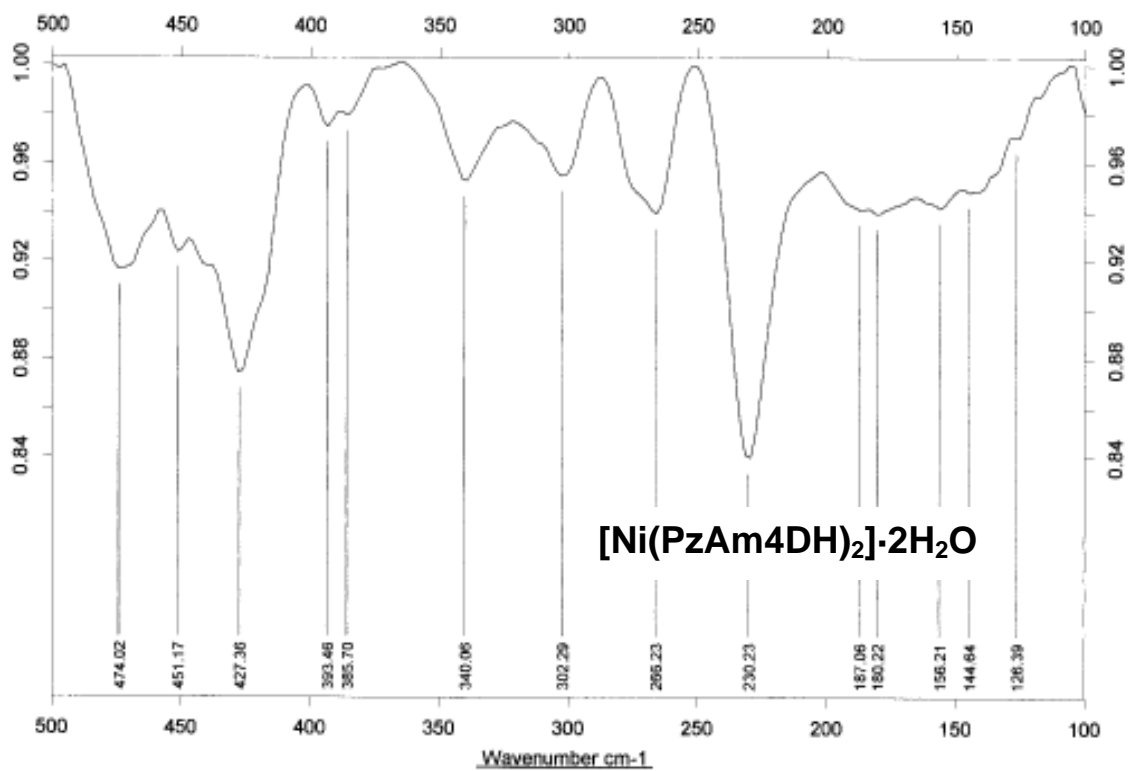
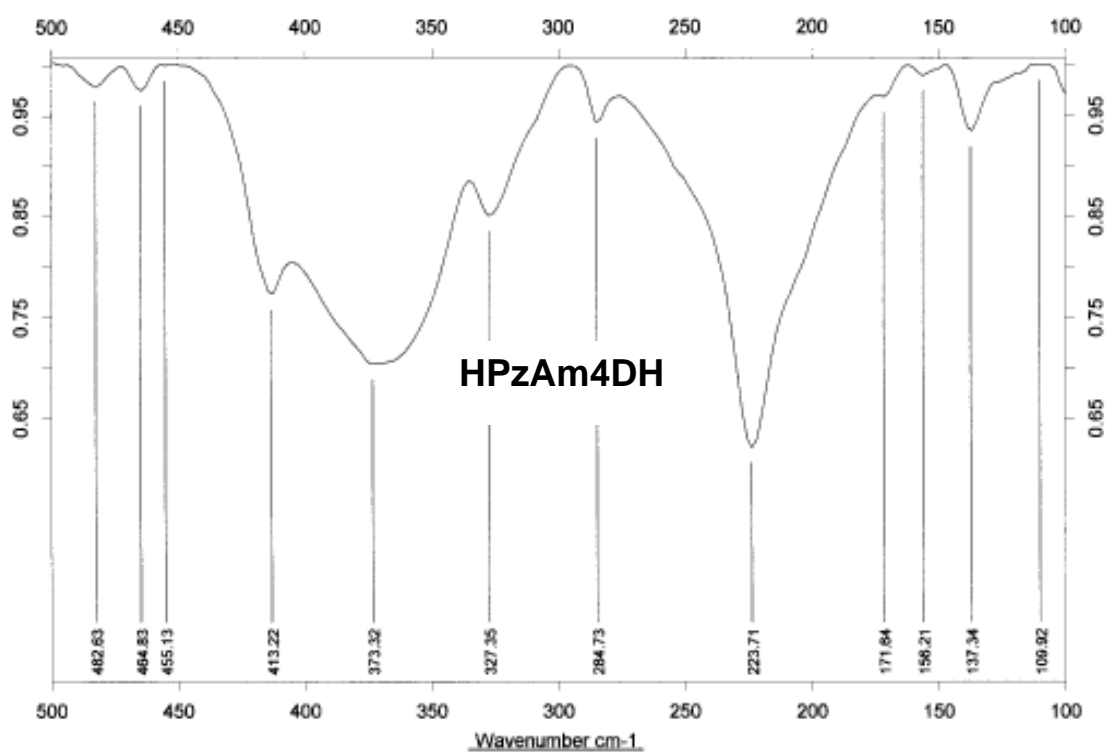


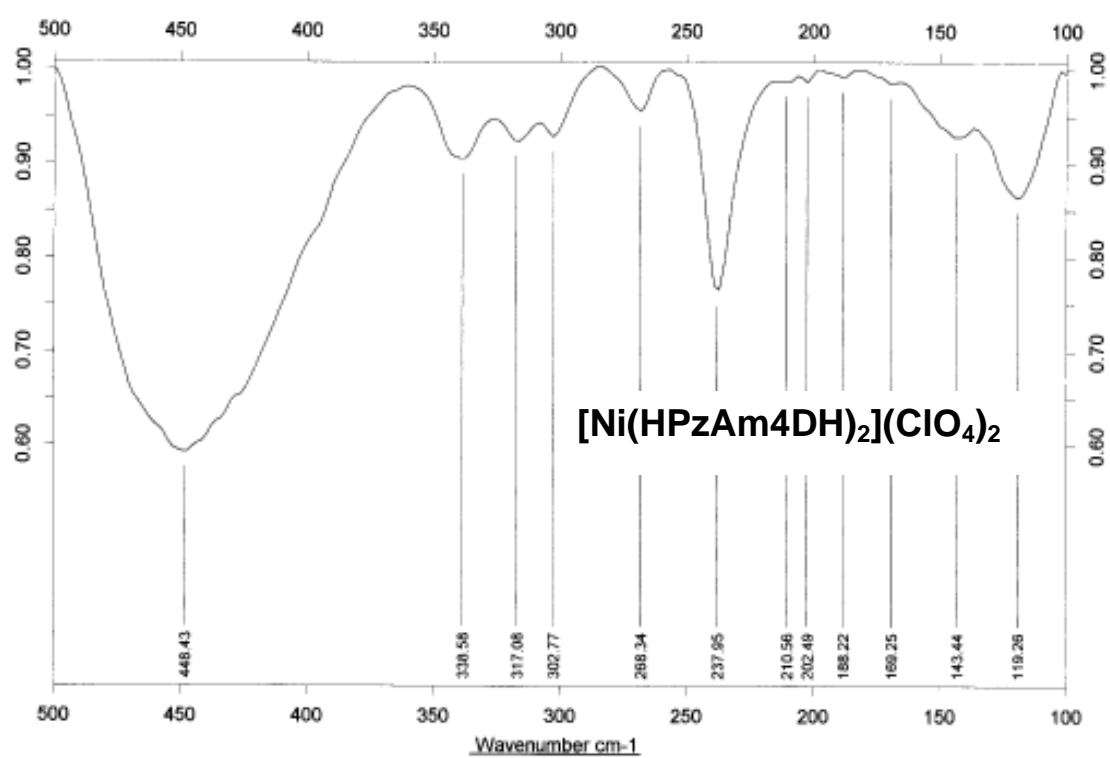


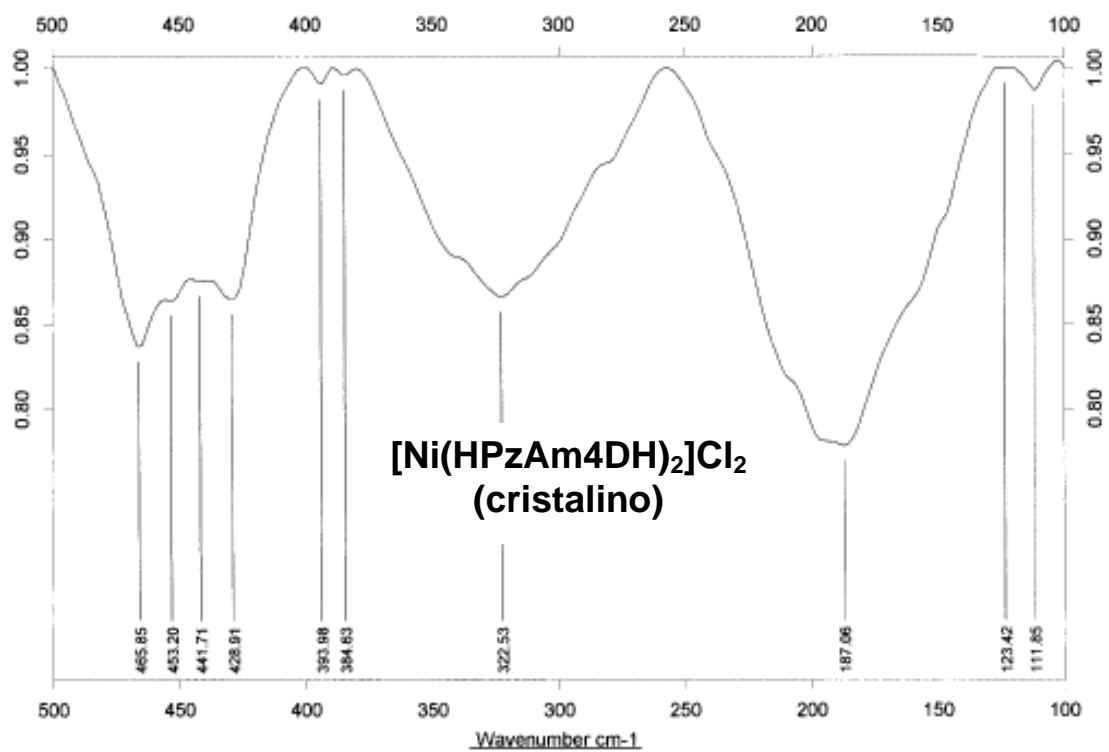
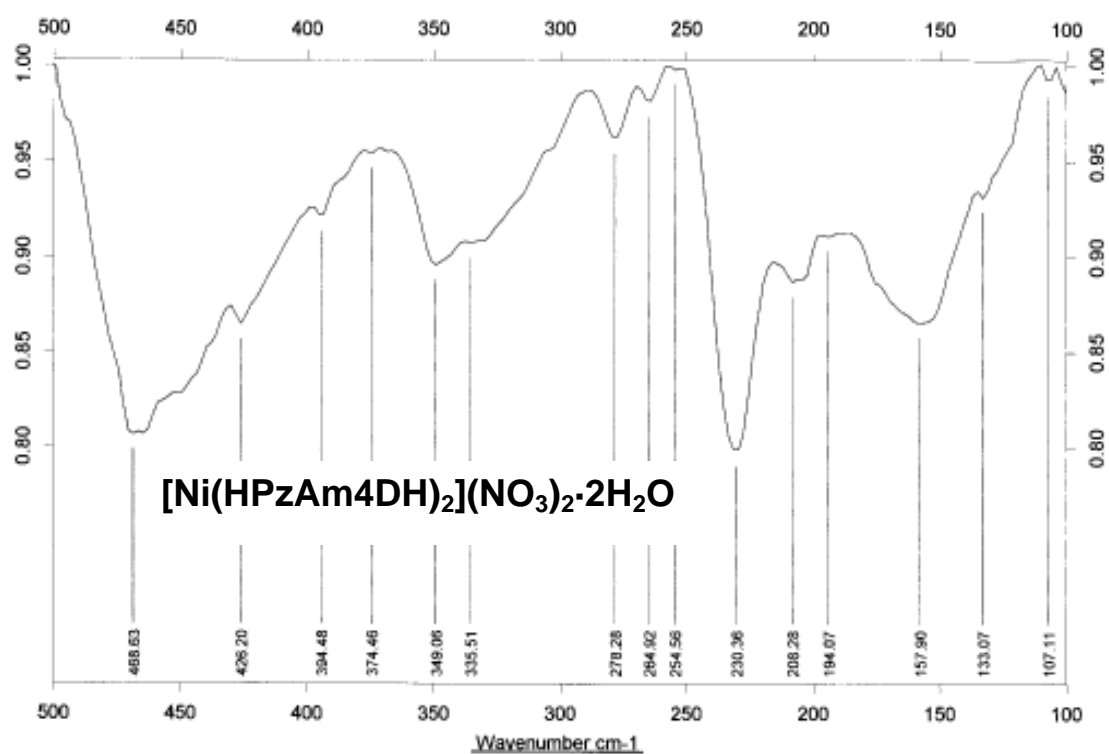


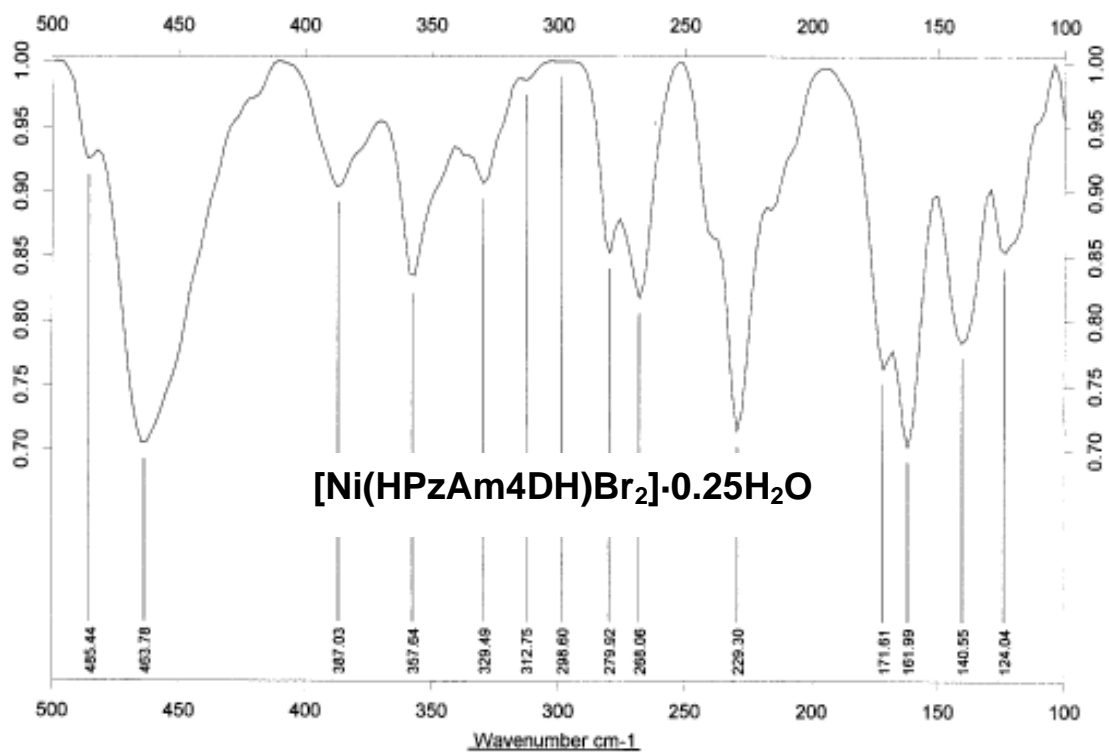
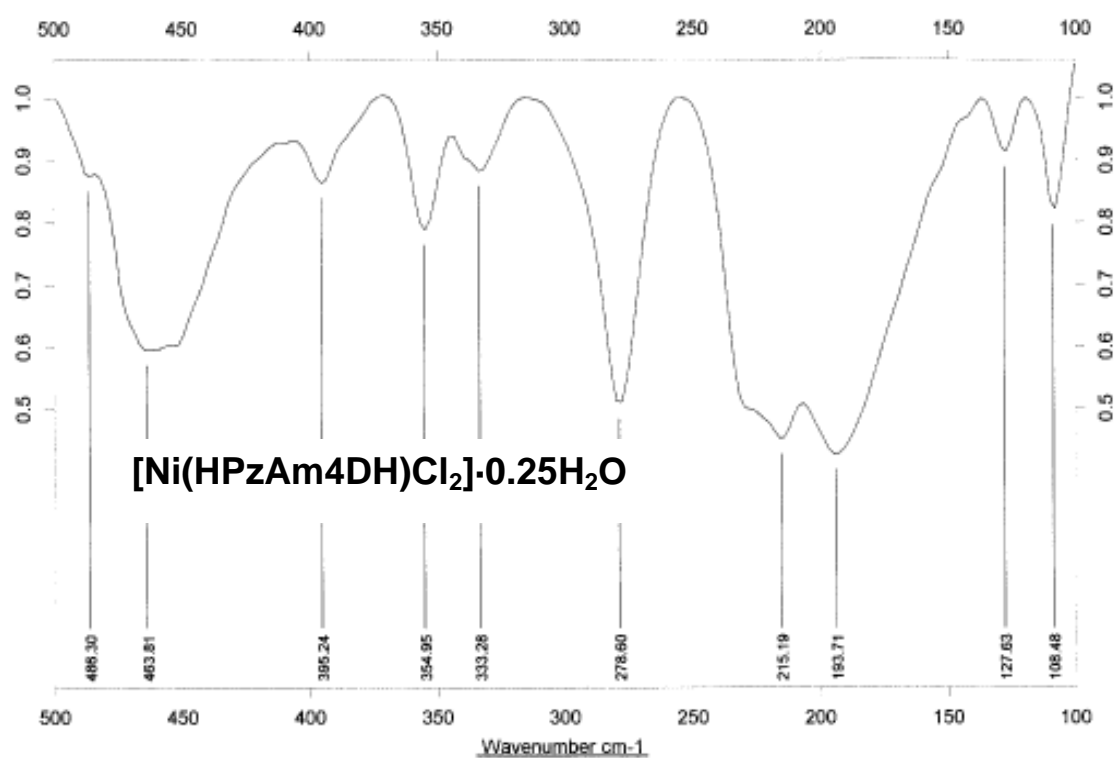


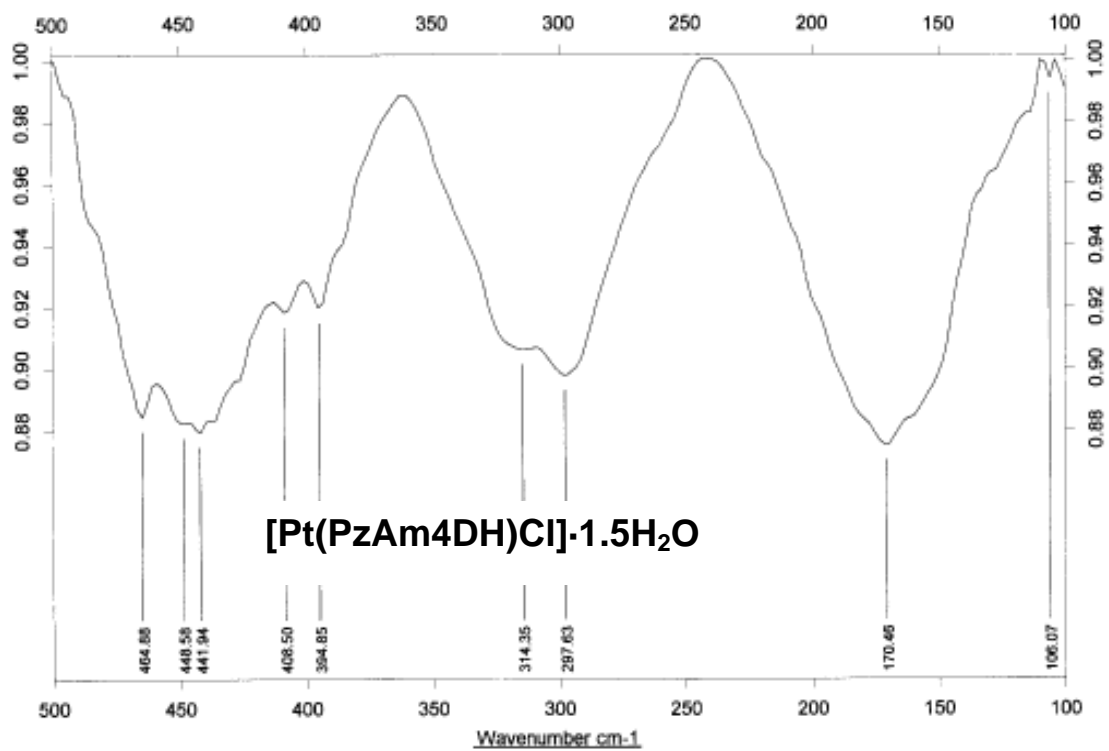
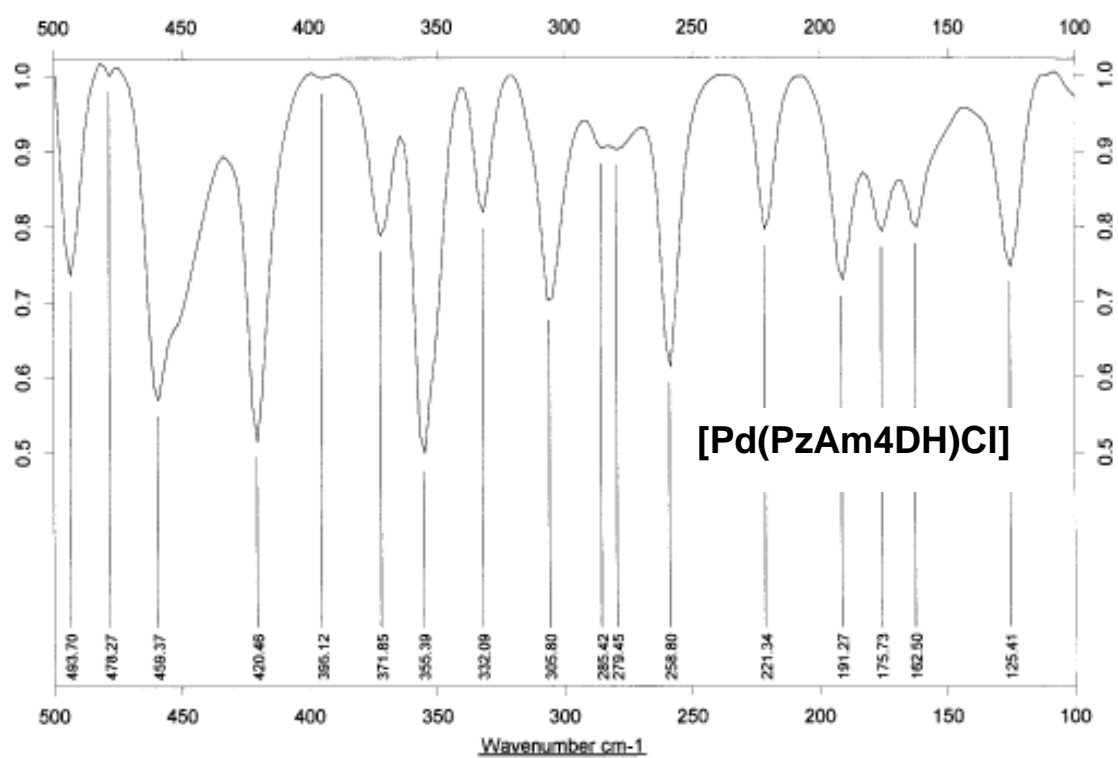
Espectros infrarrojos – IR lejano

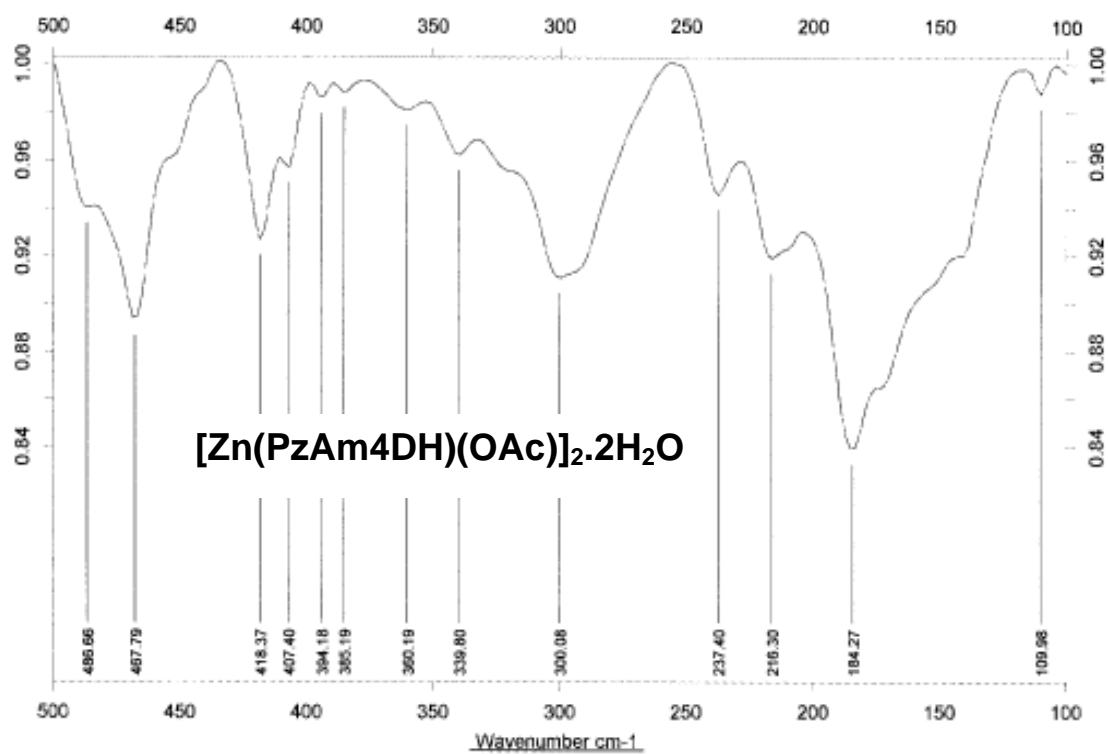
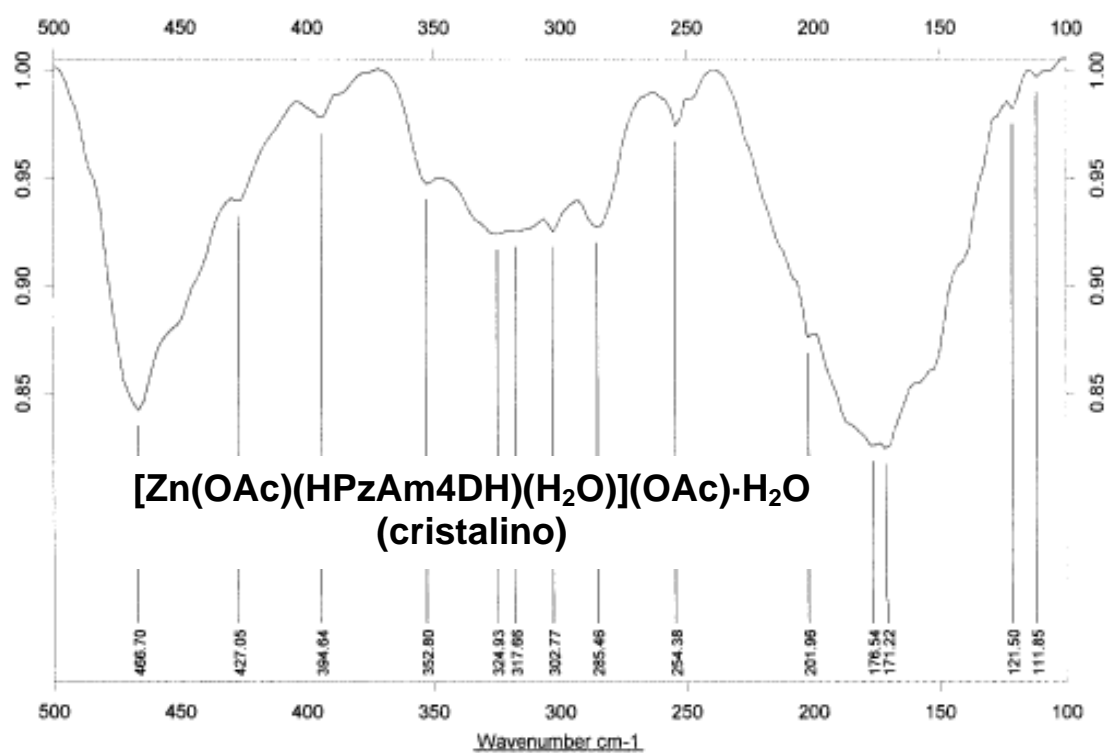


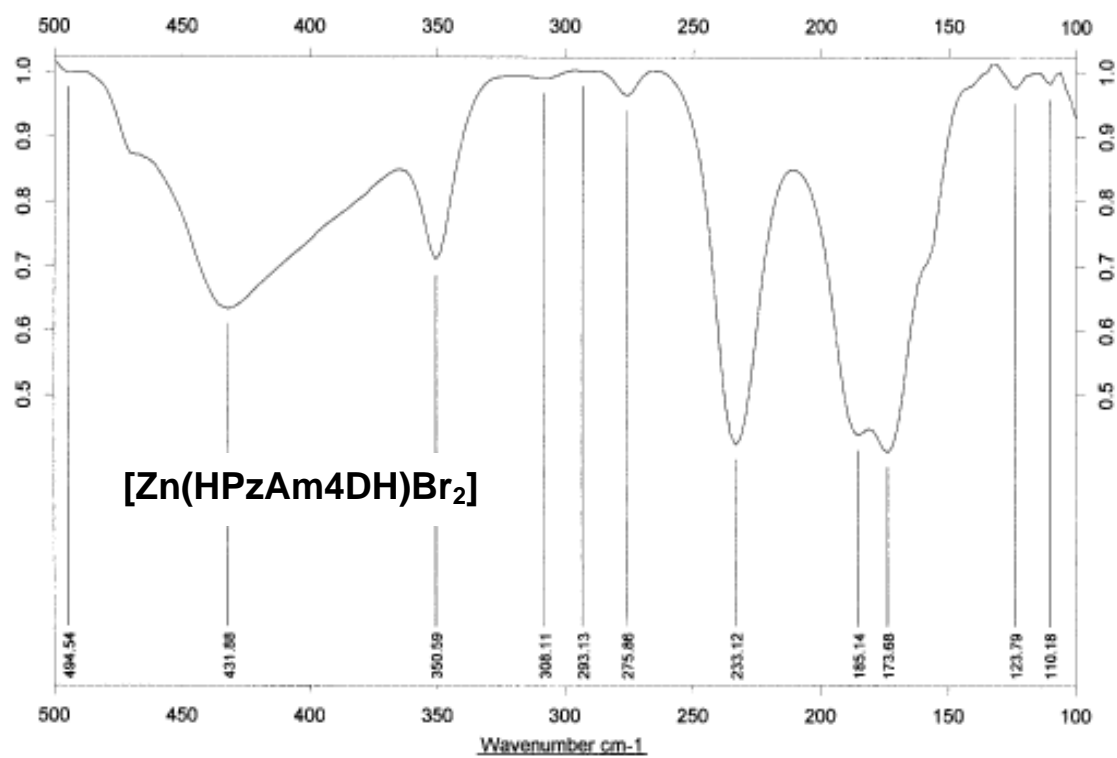
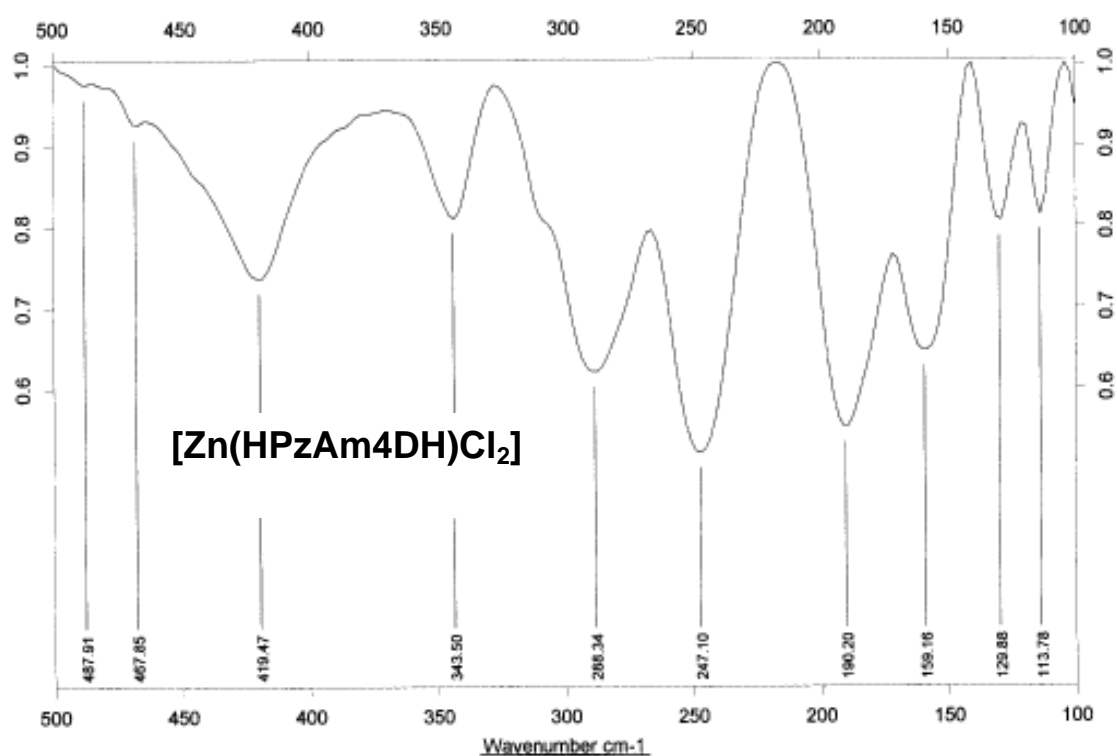


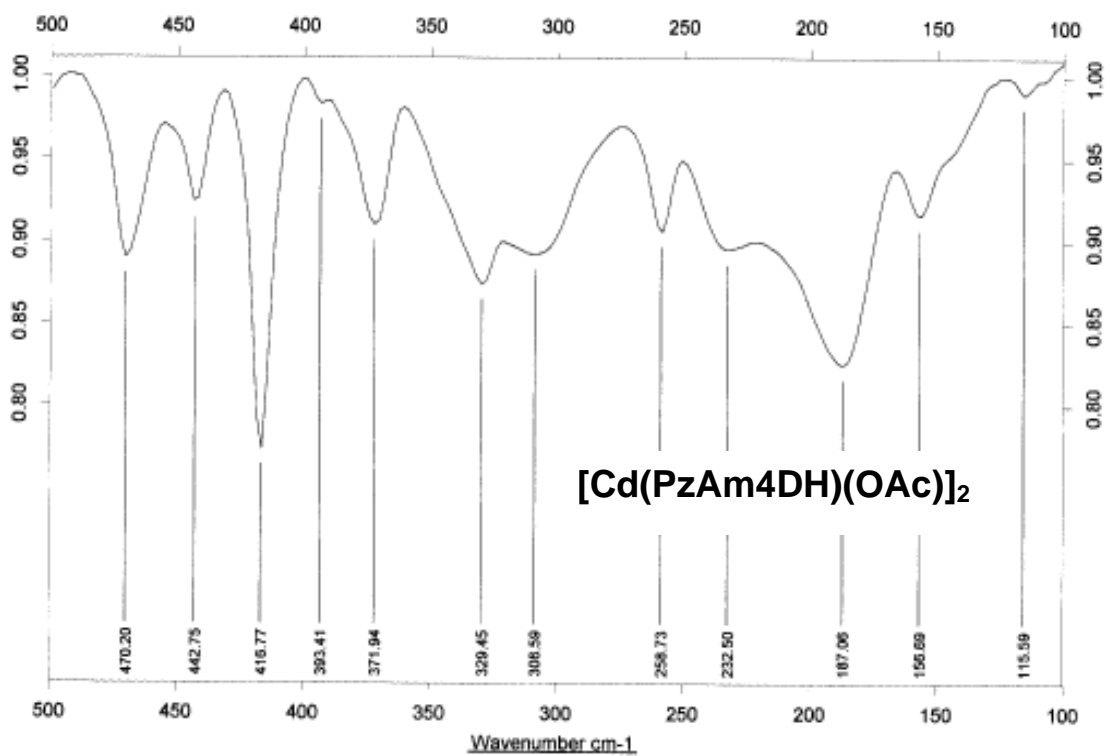
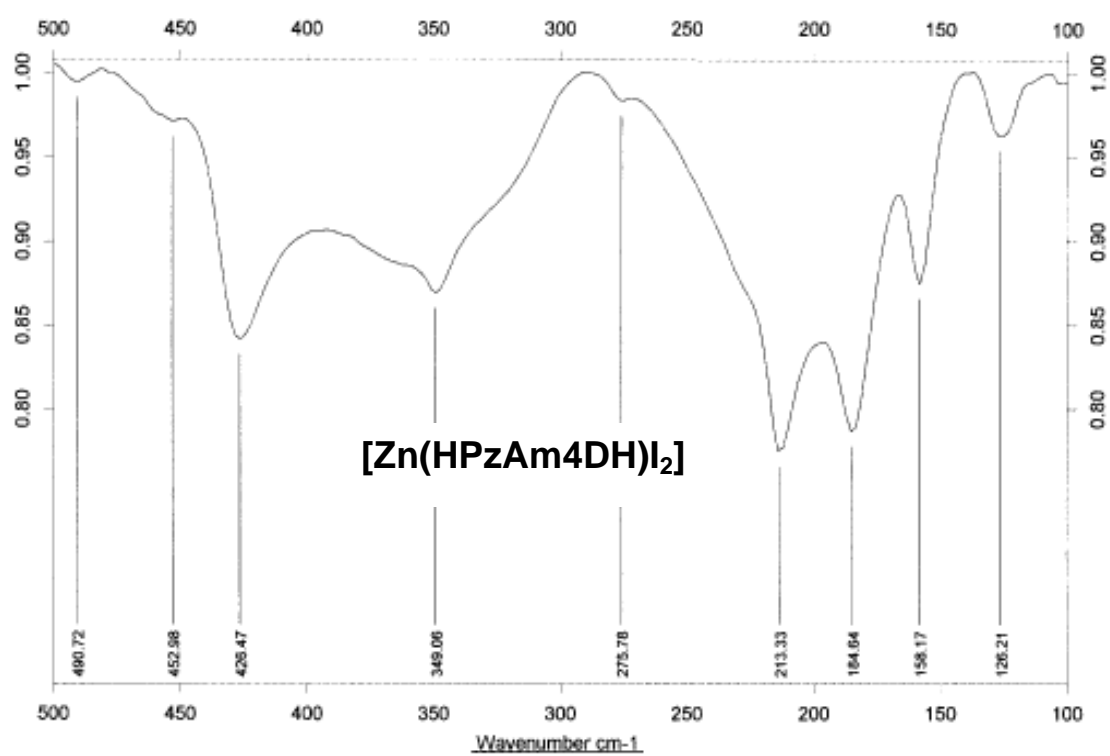


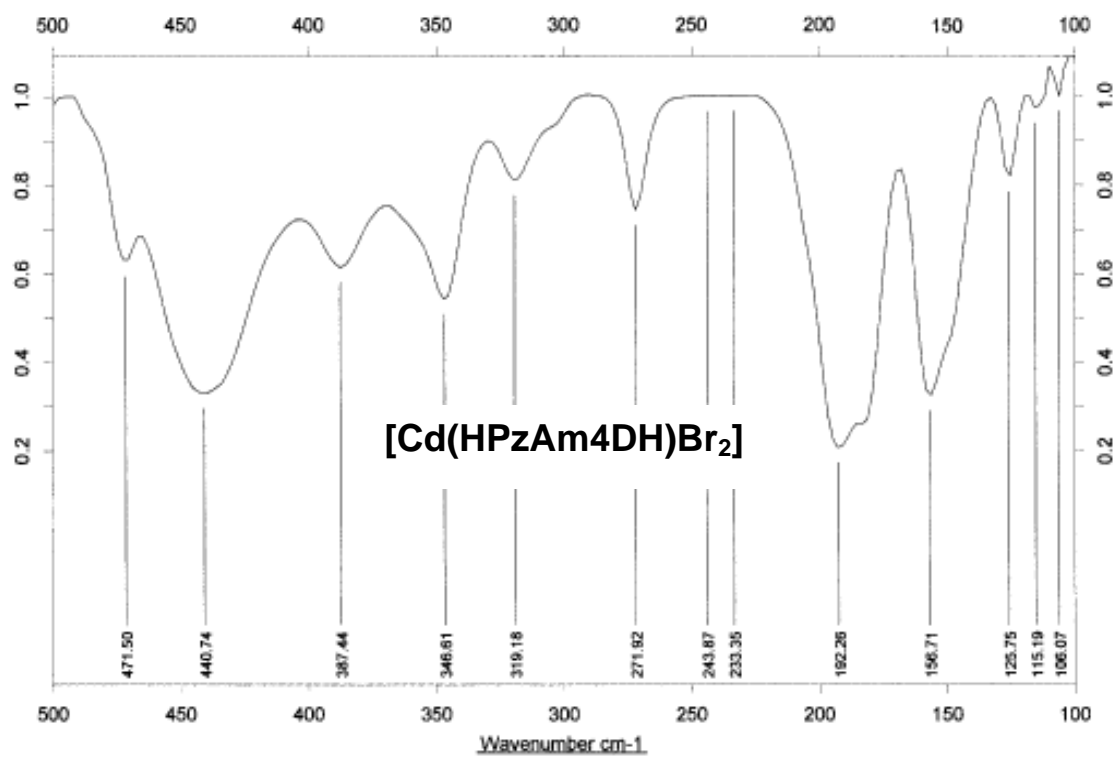
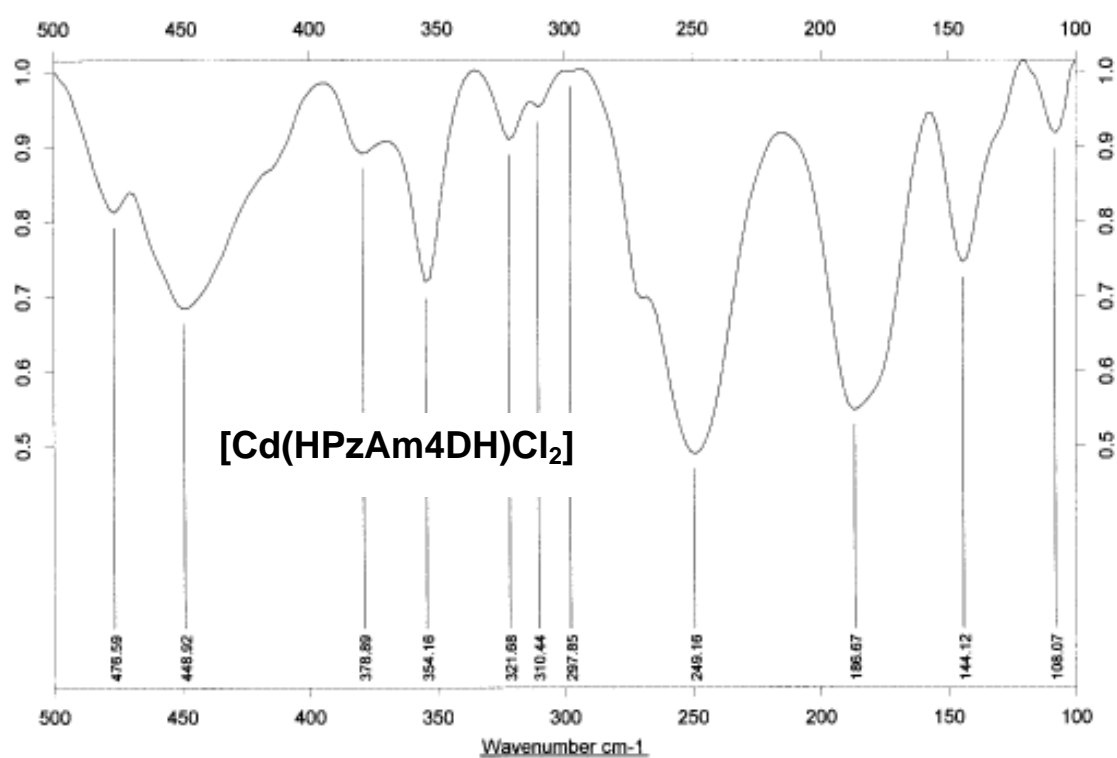


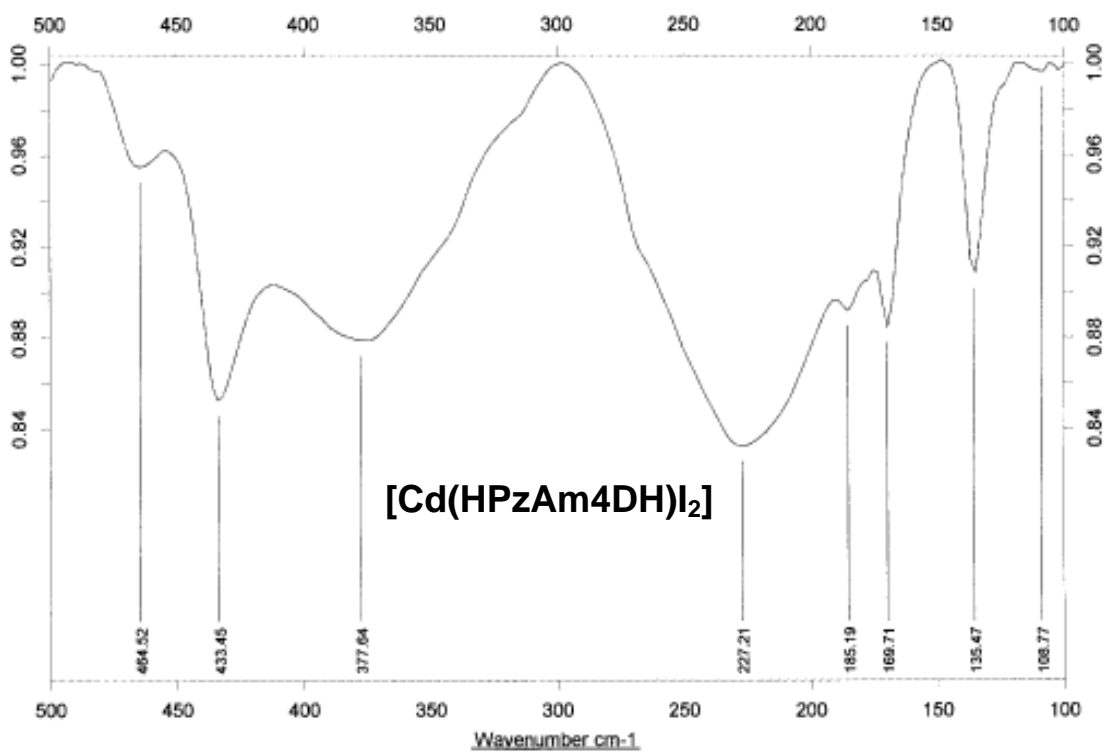
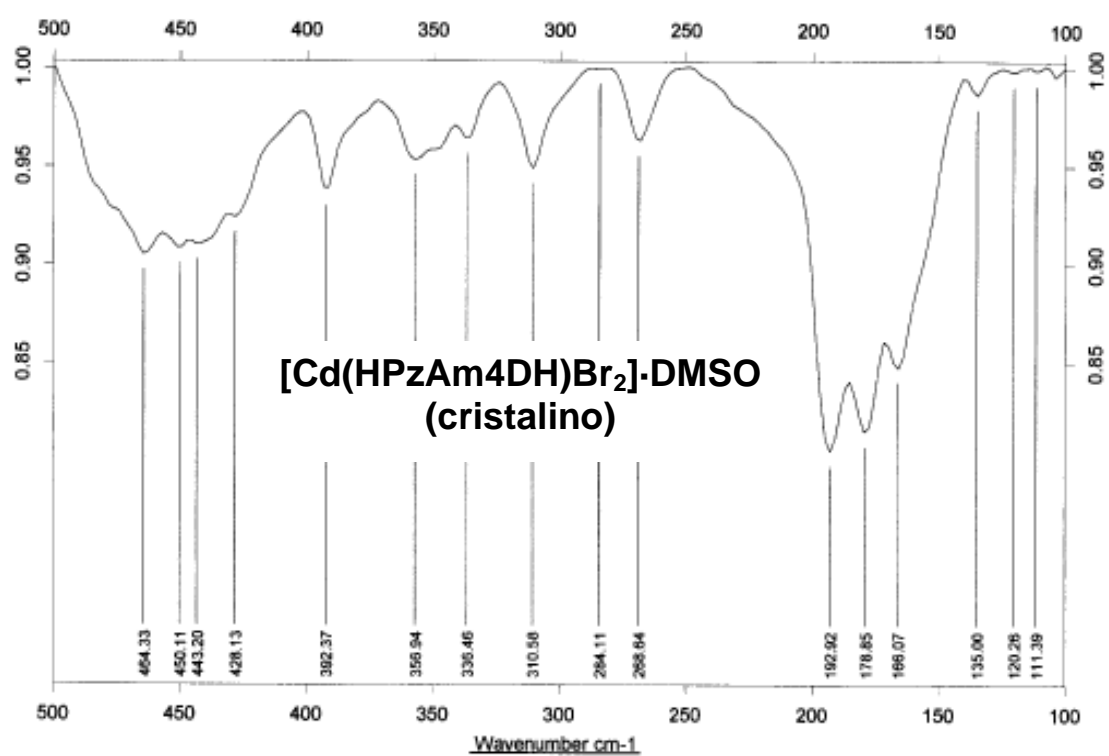


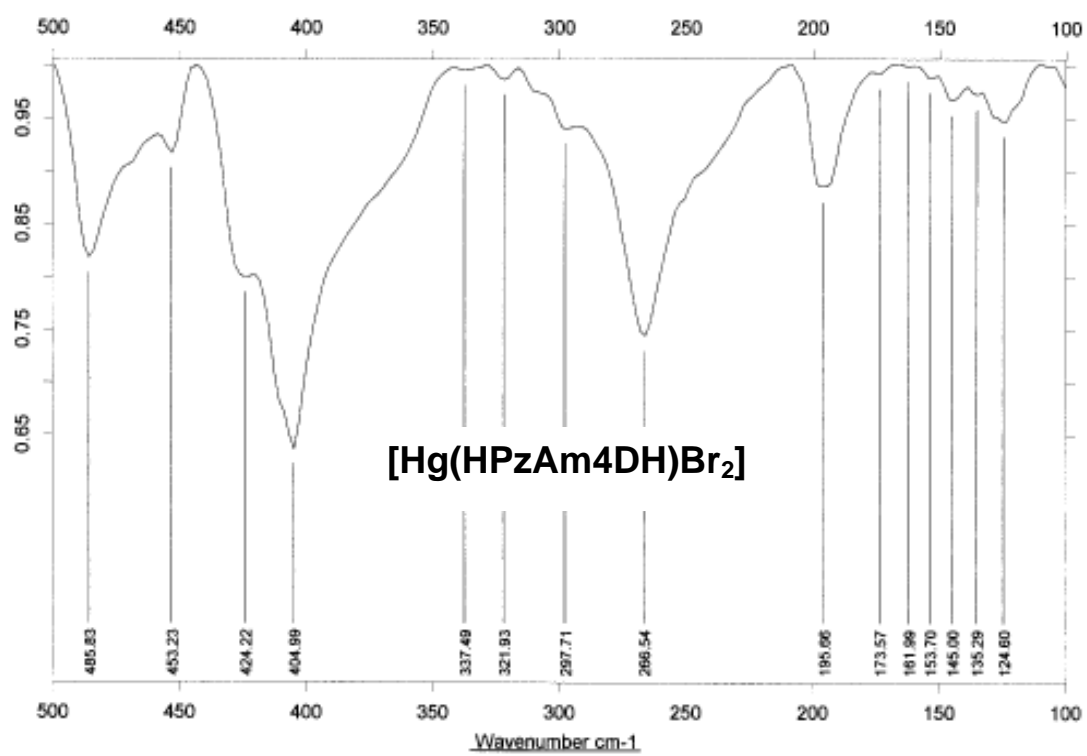
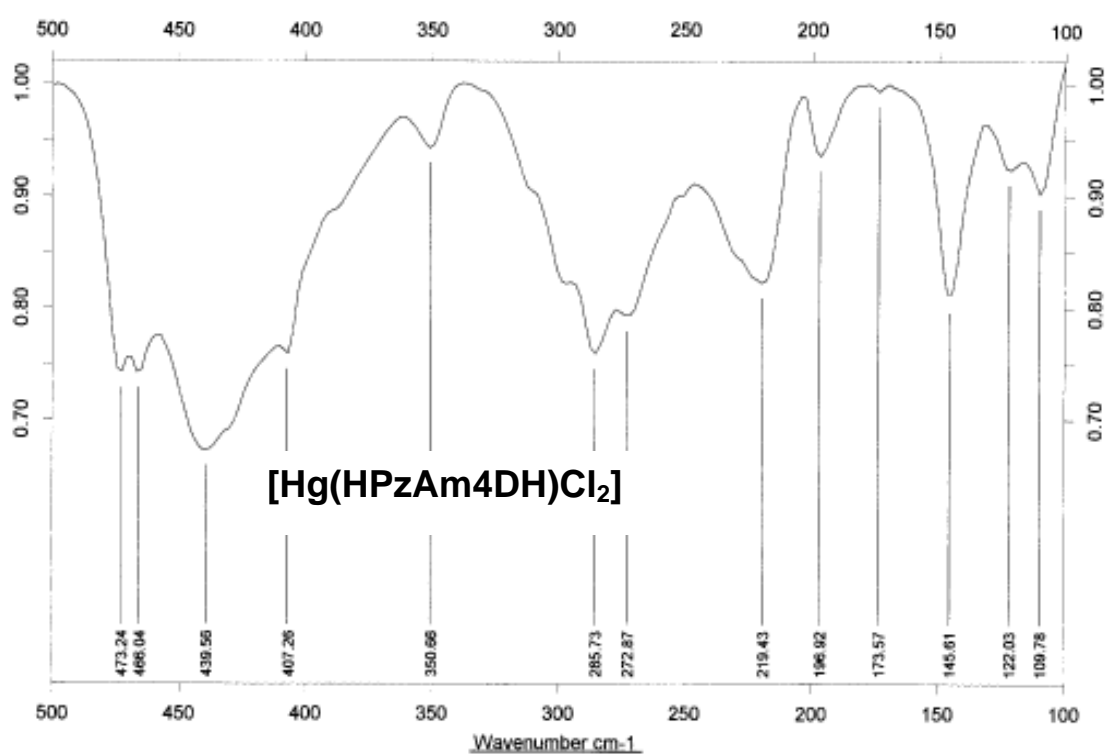


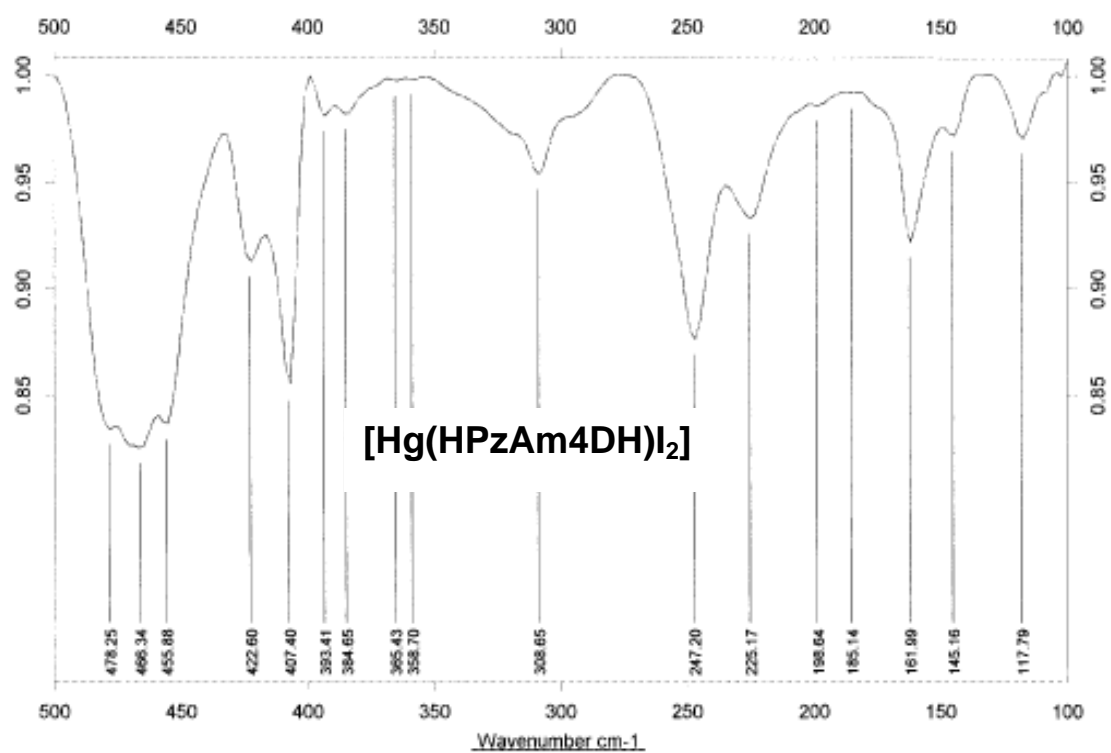


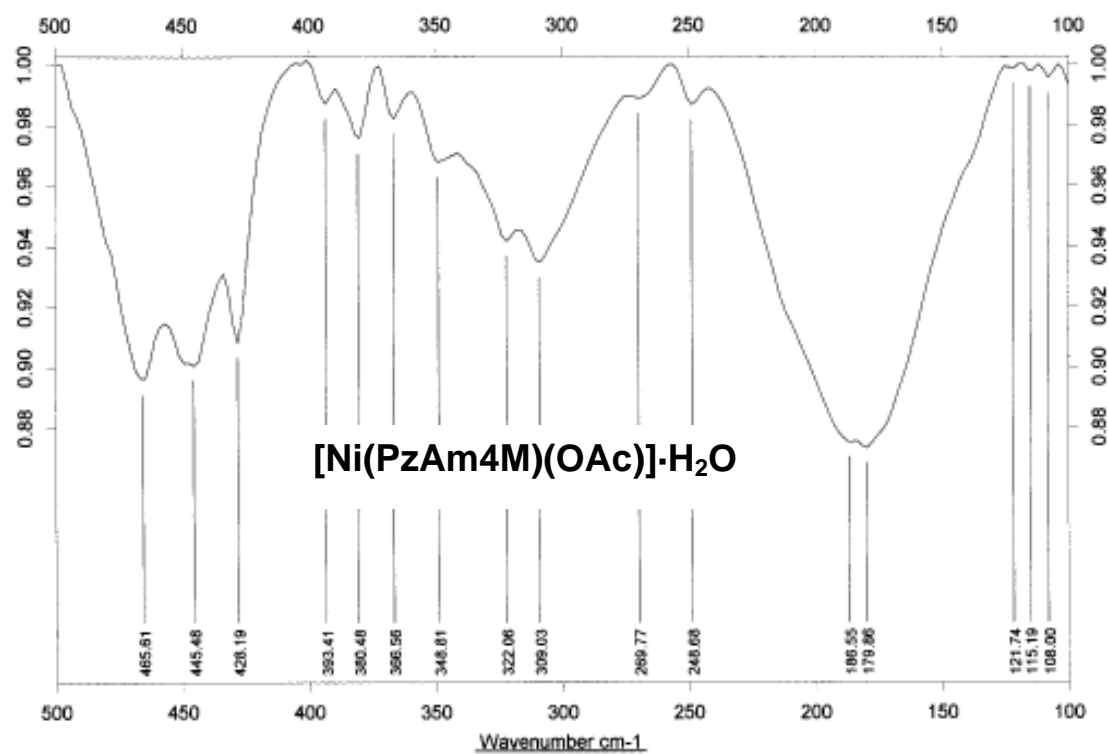
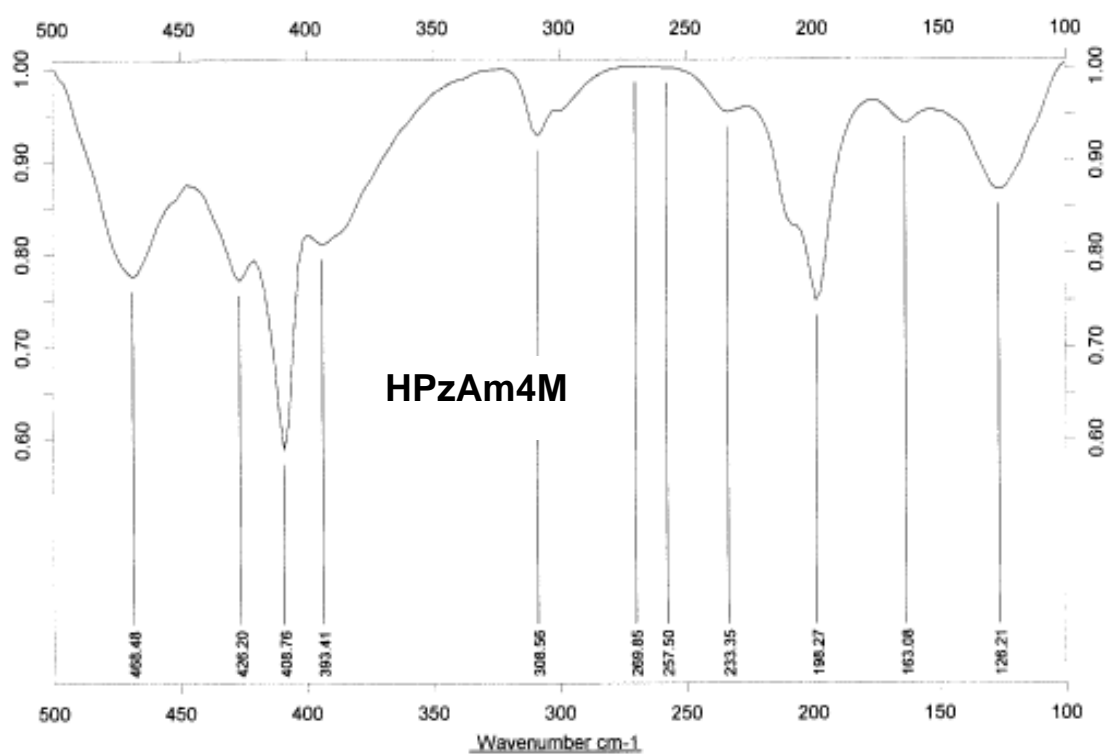


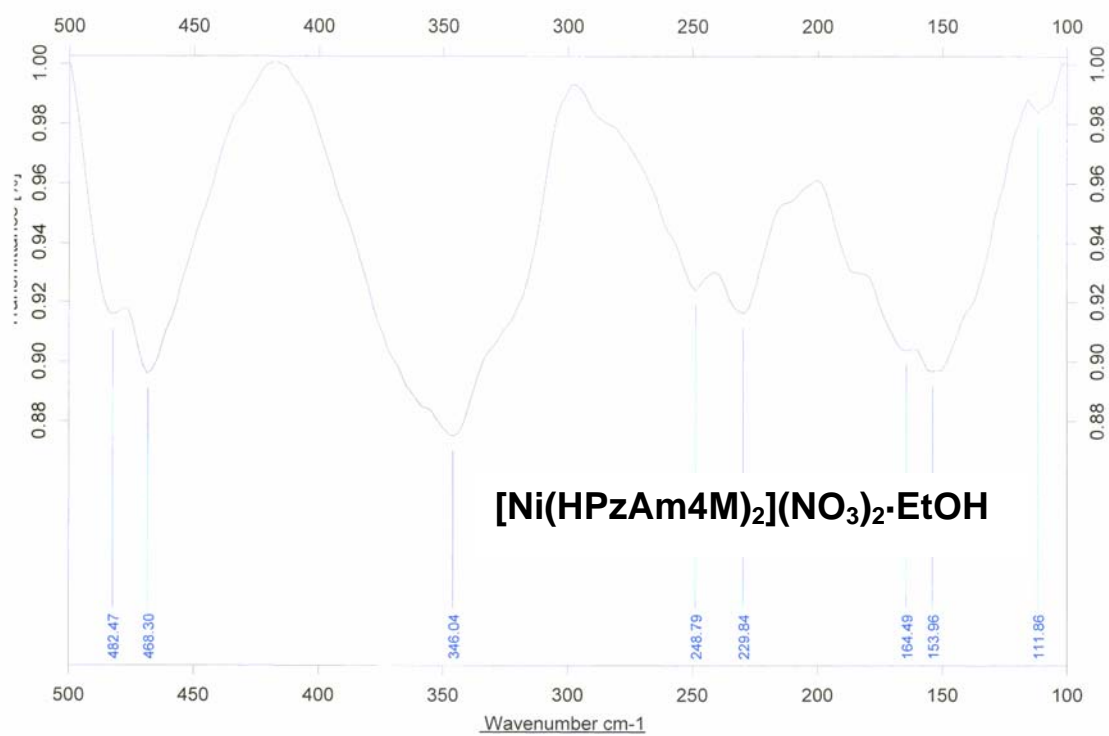
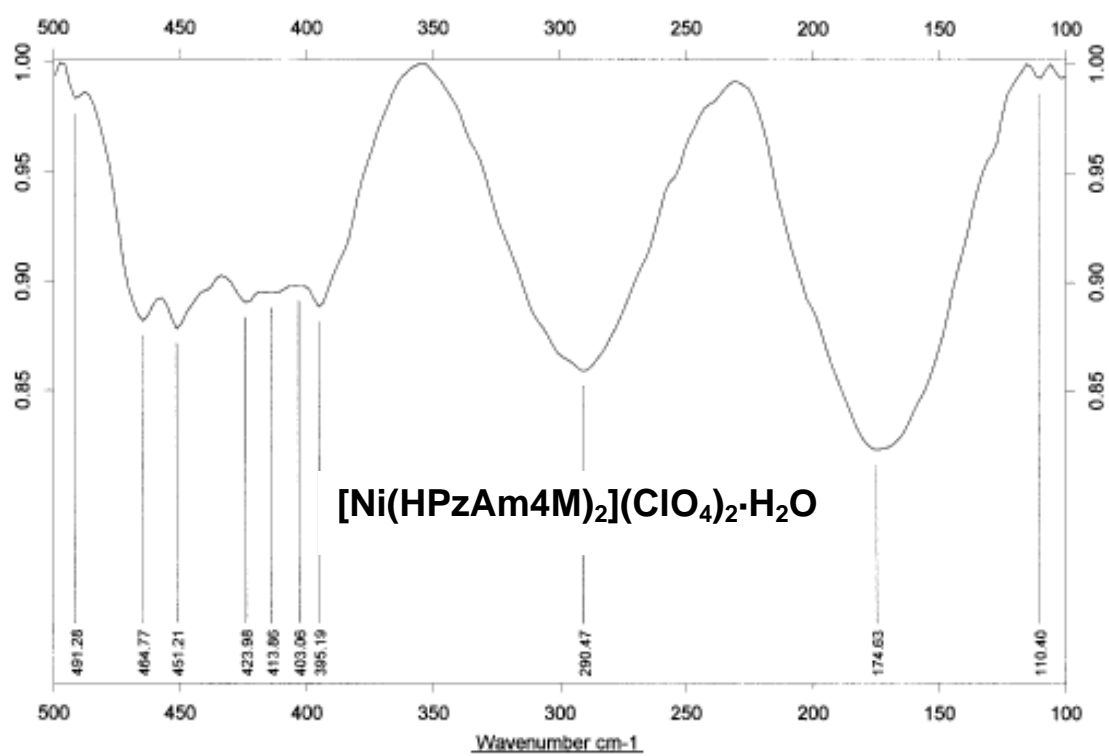


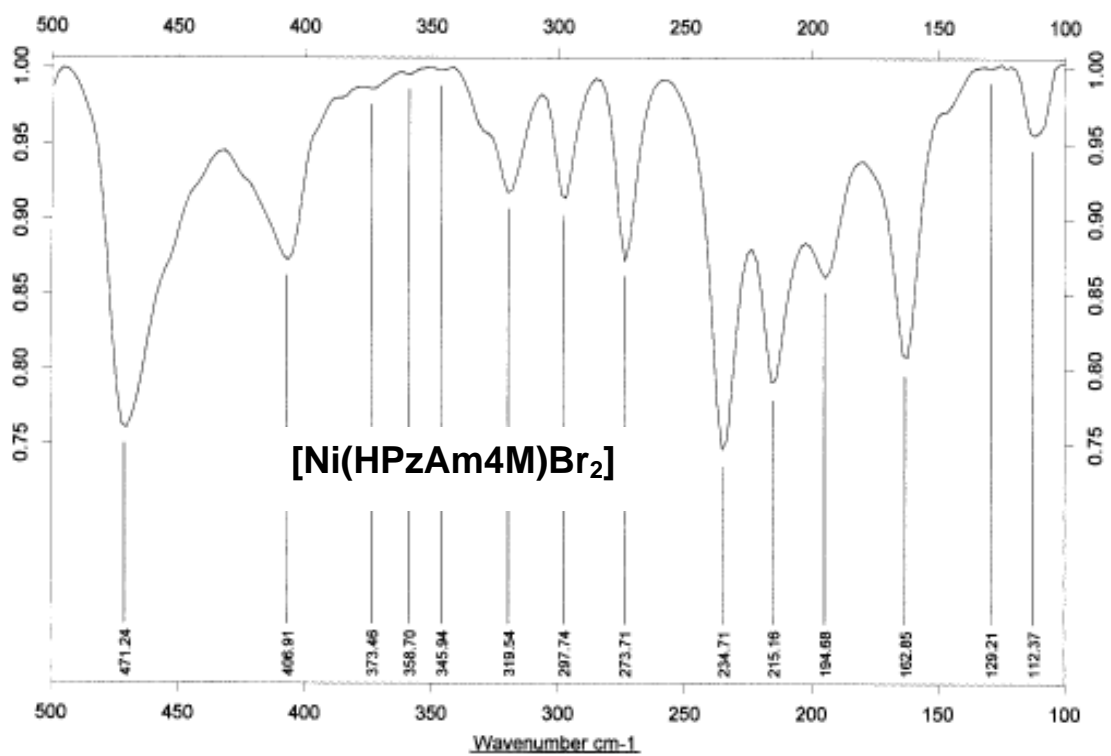
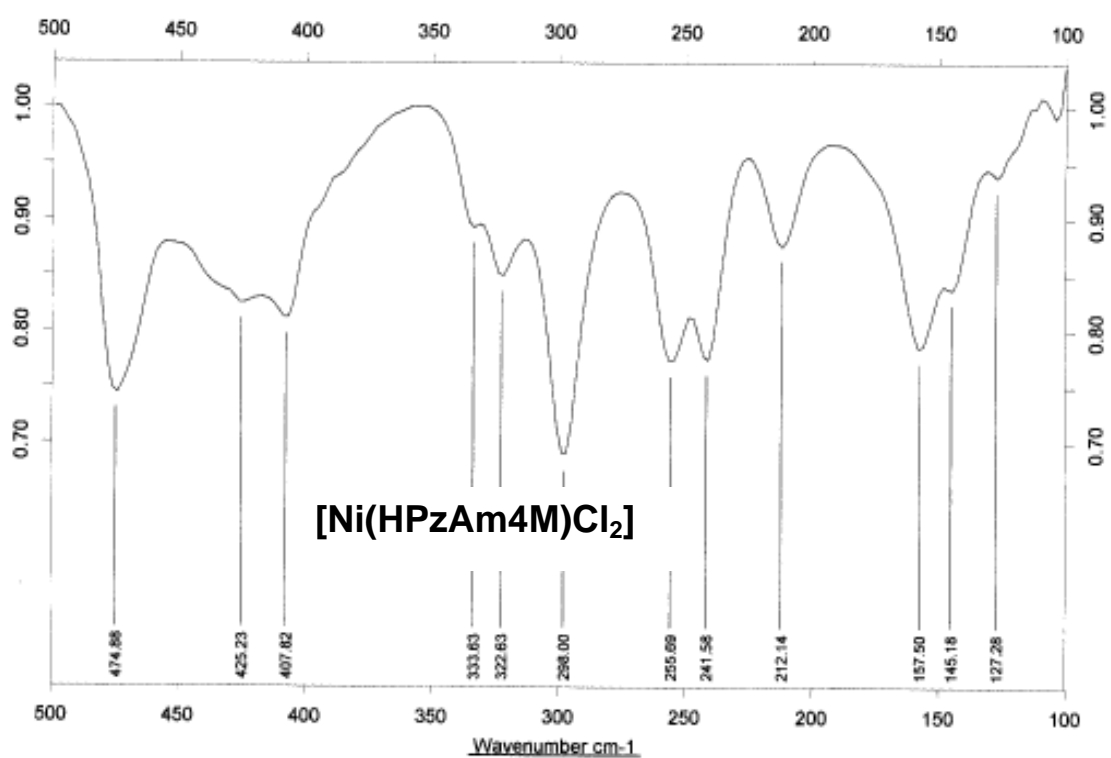


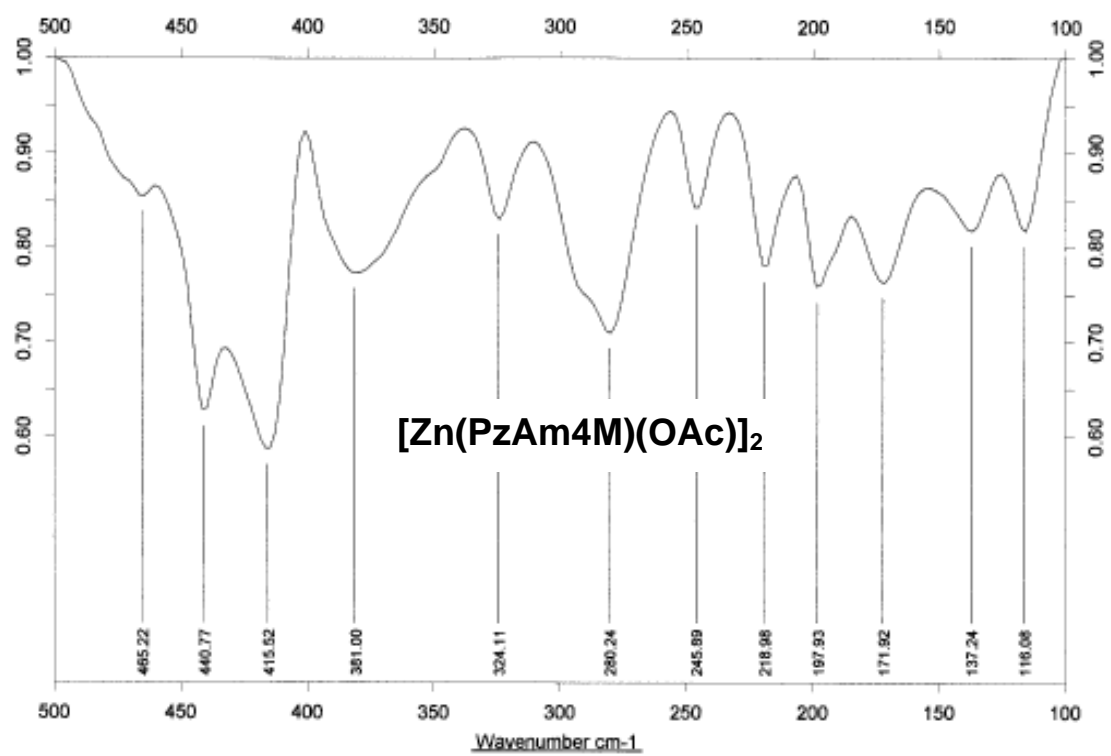
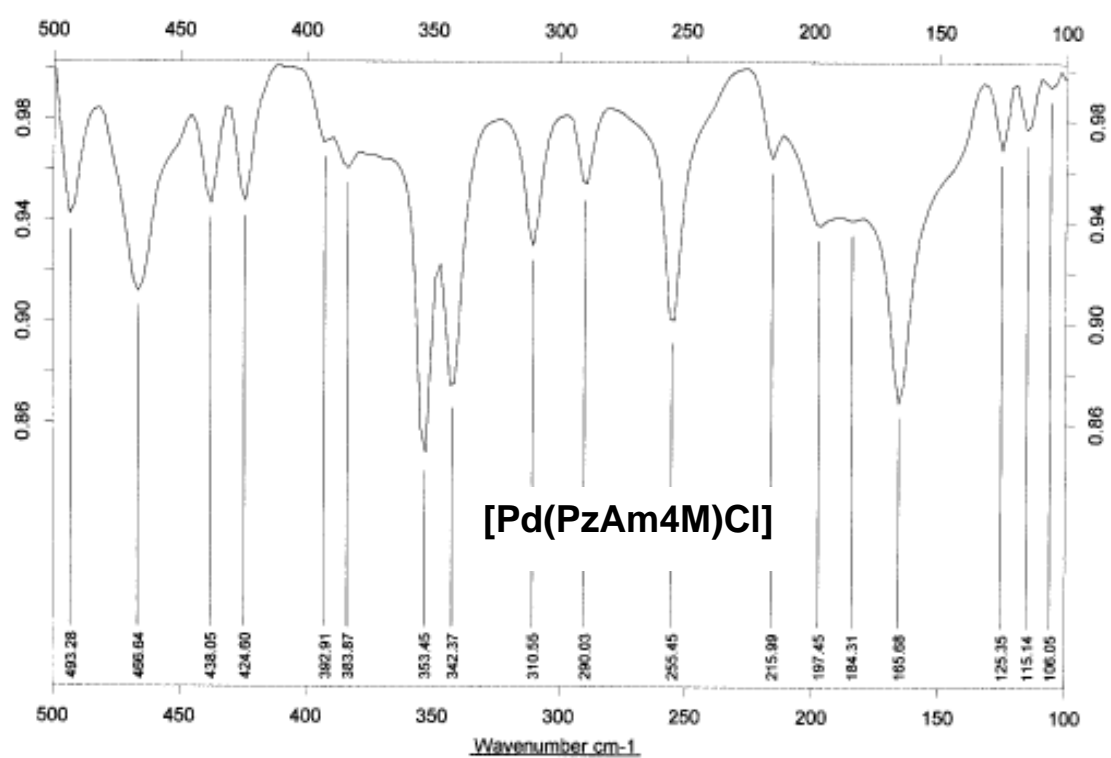


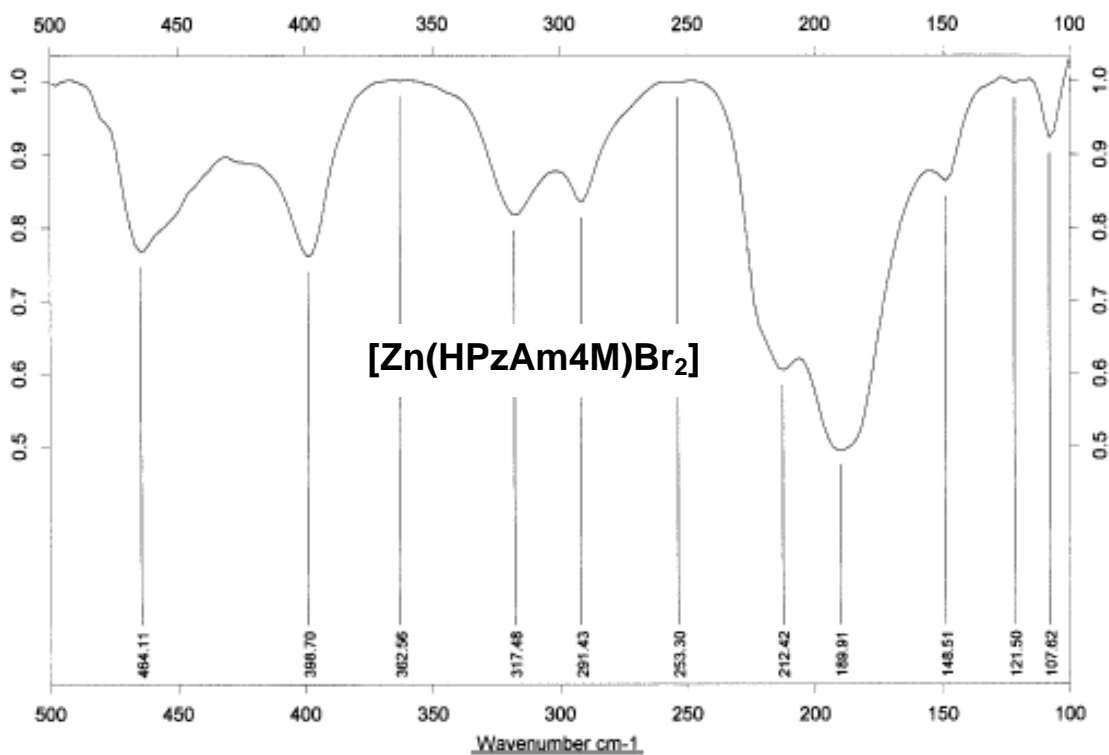
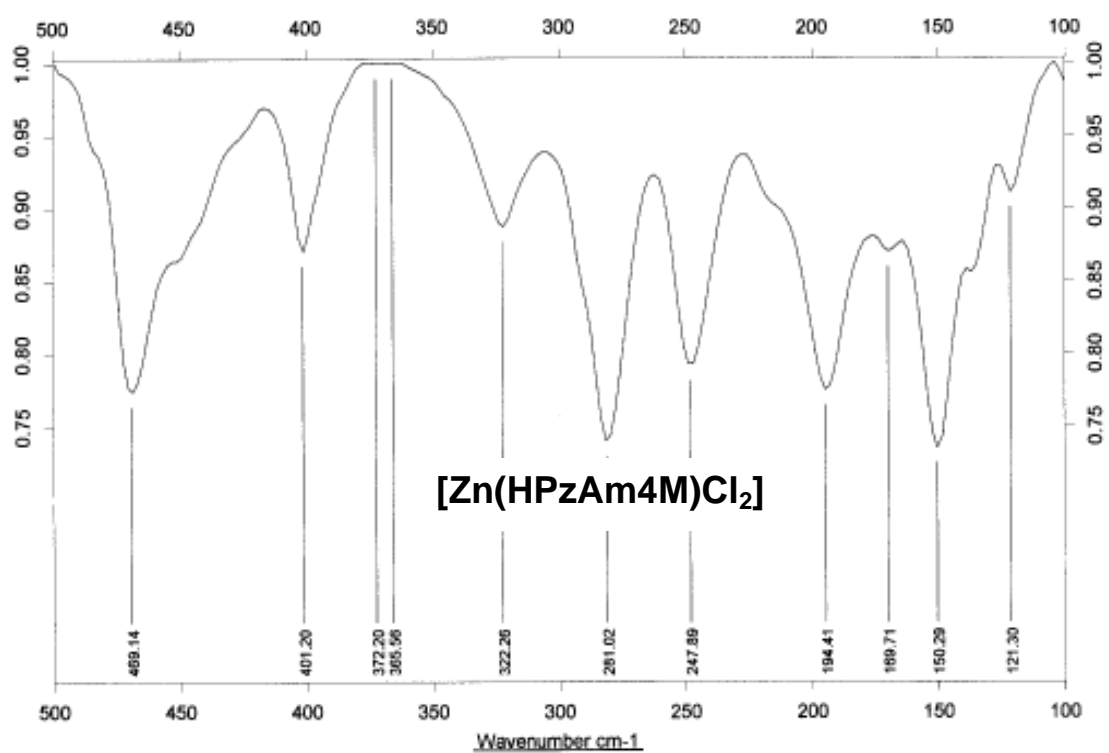


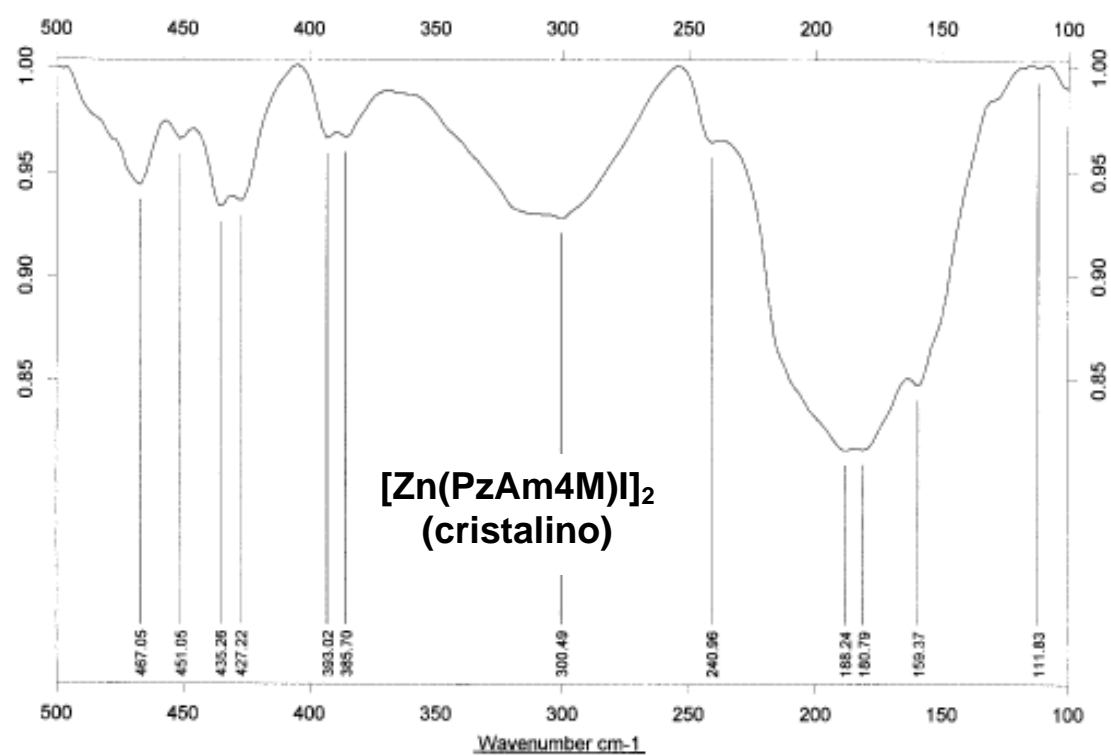
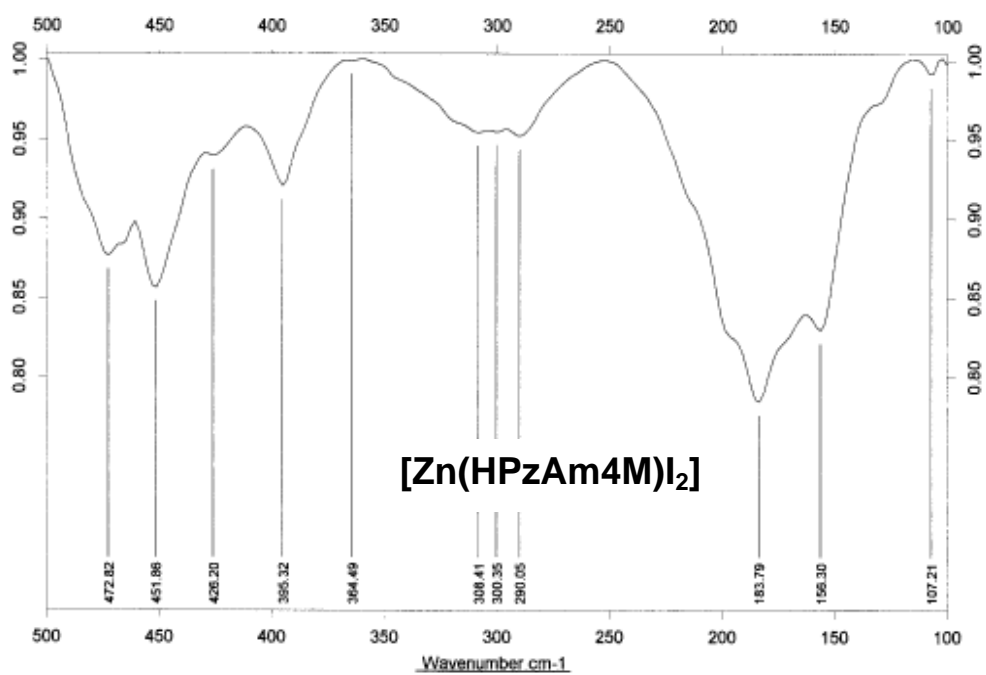


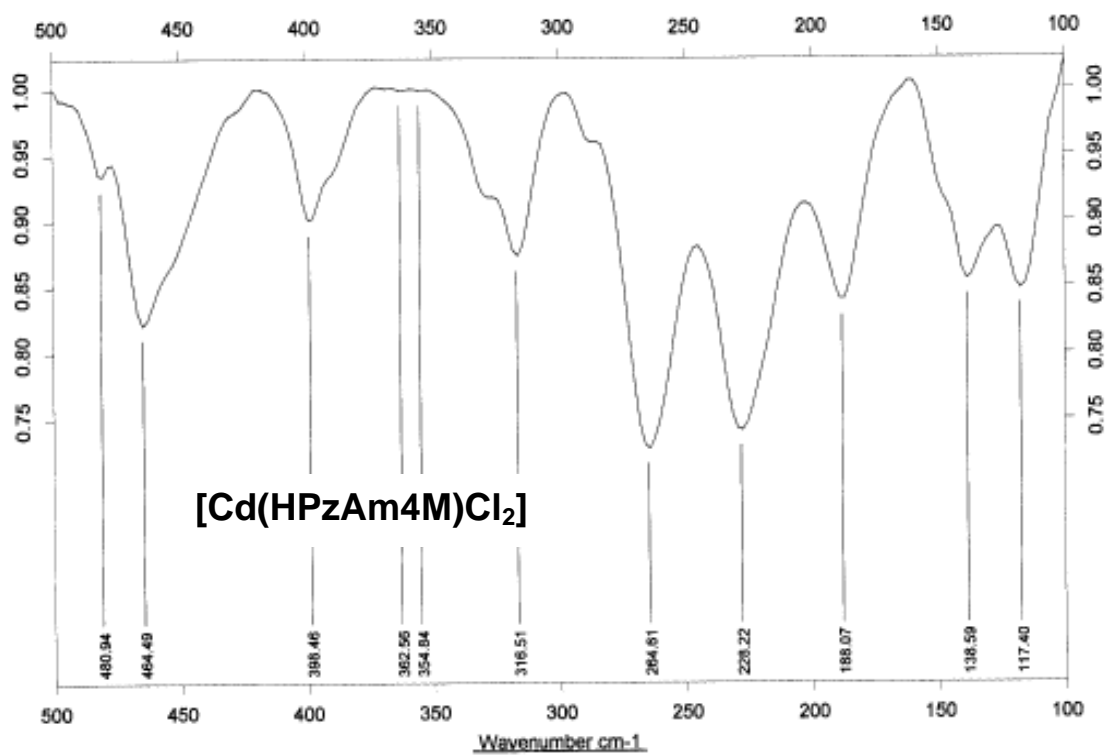
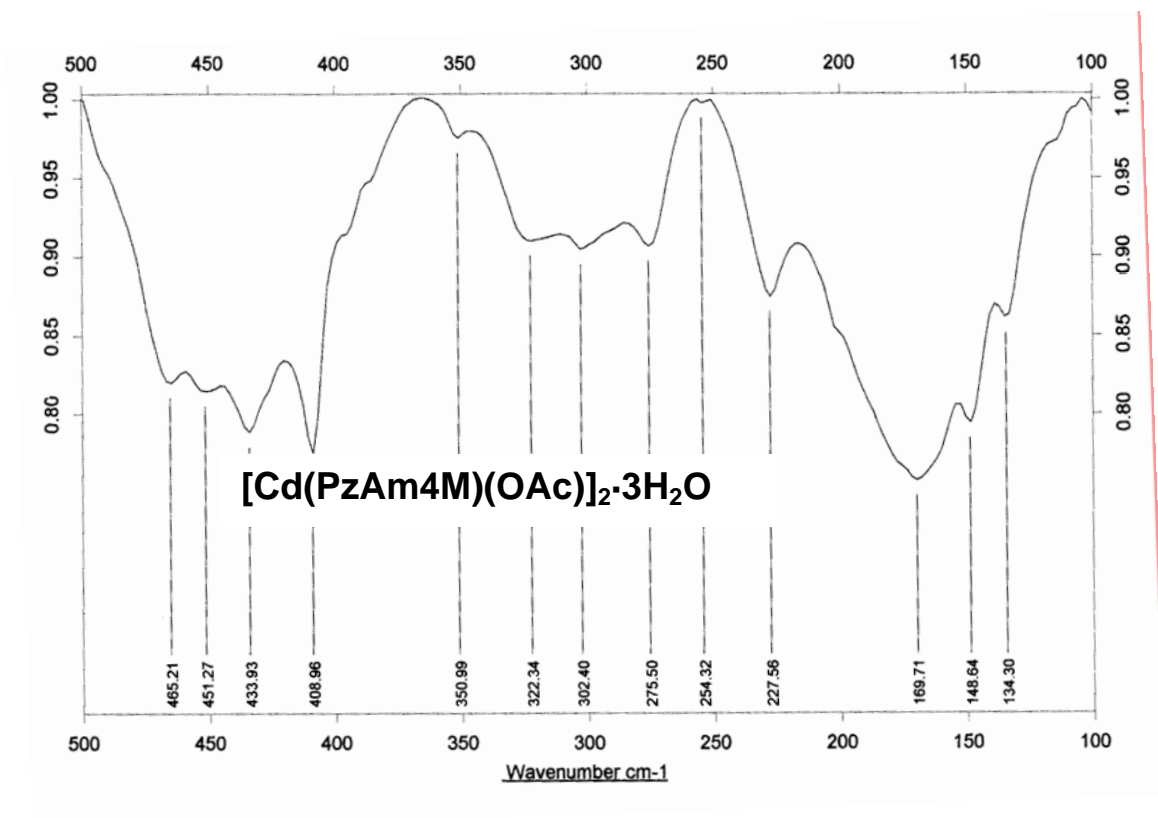


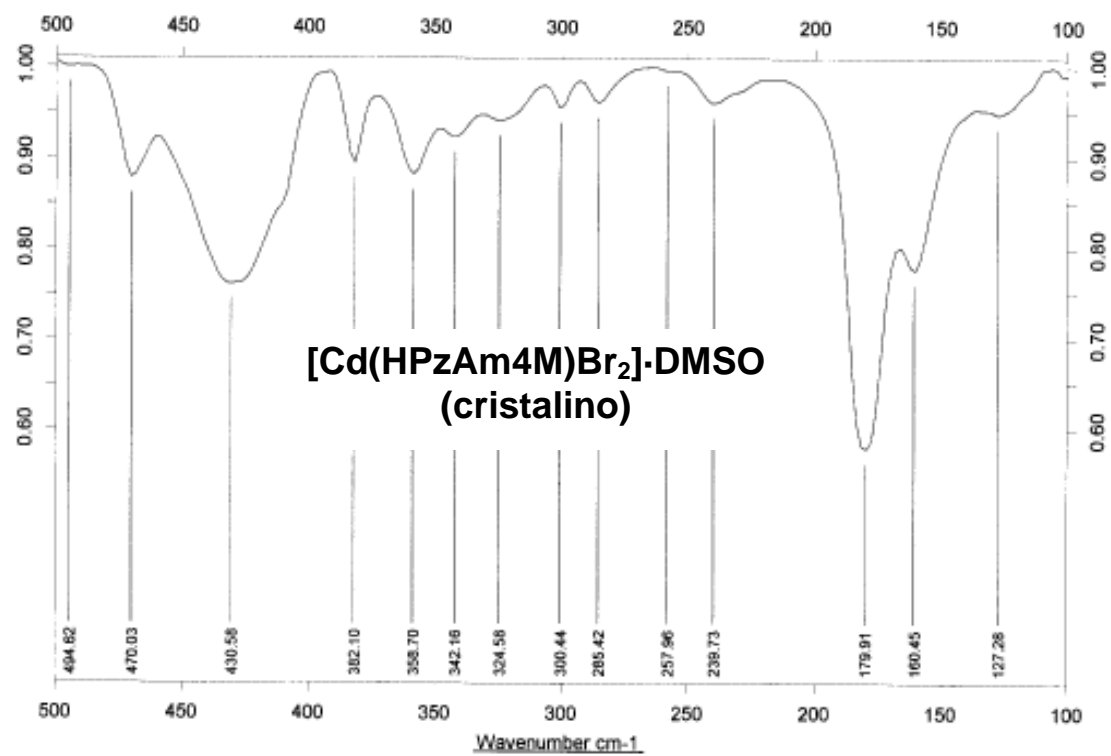
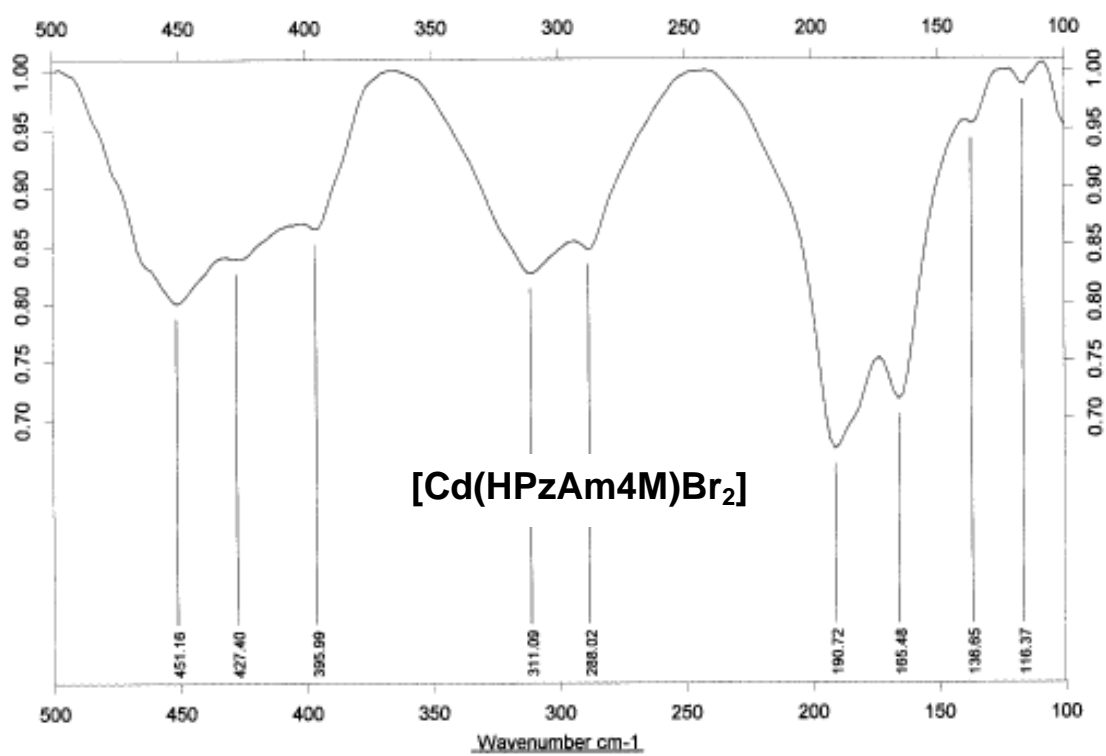


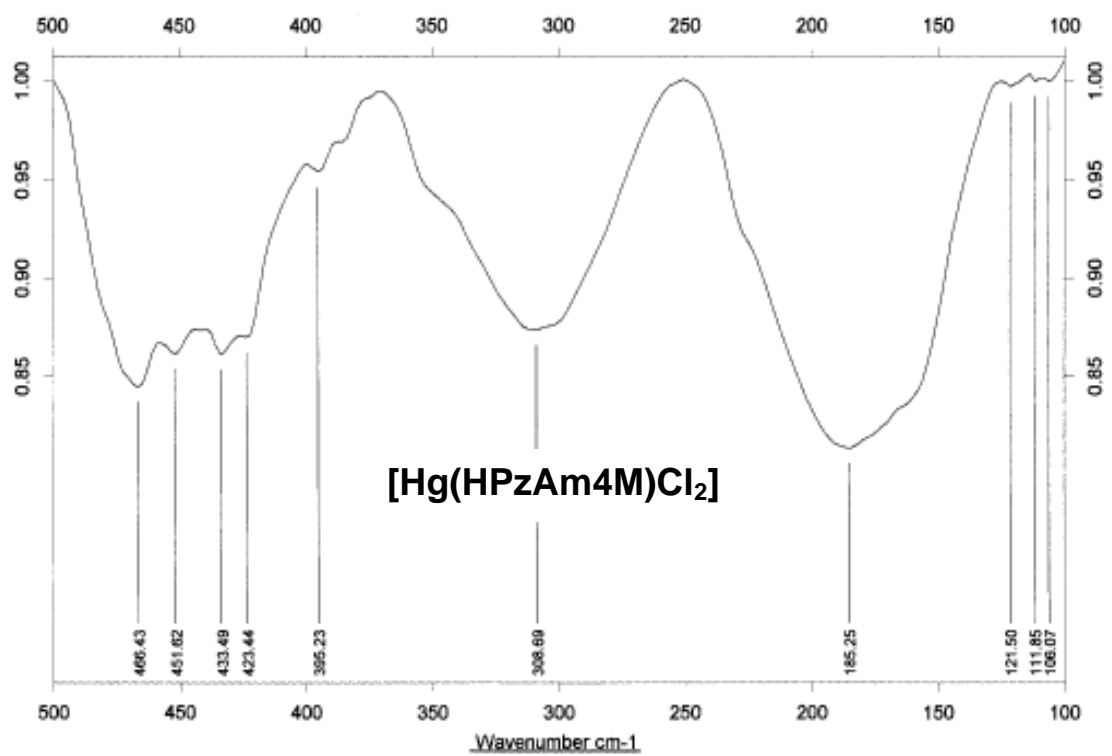
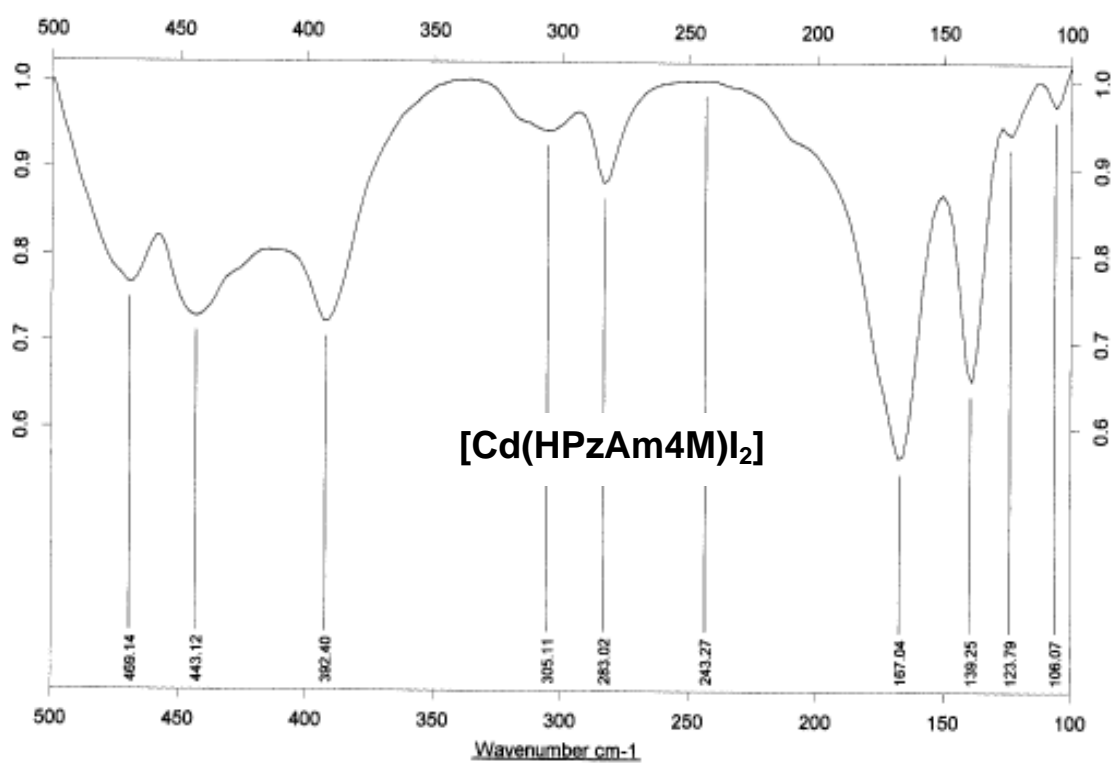


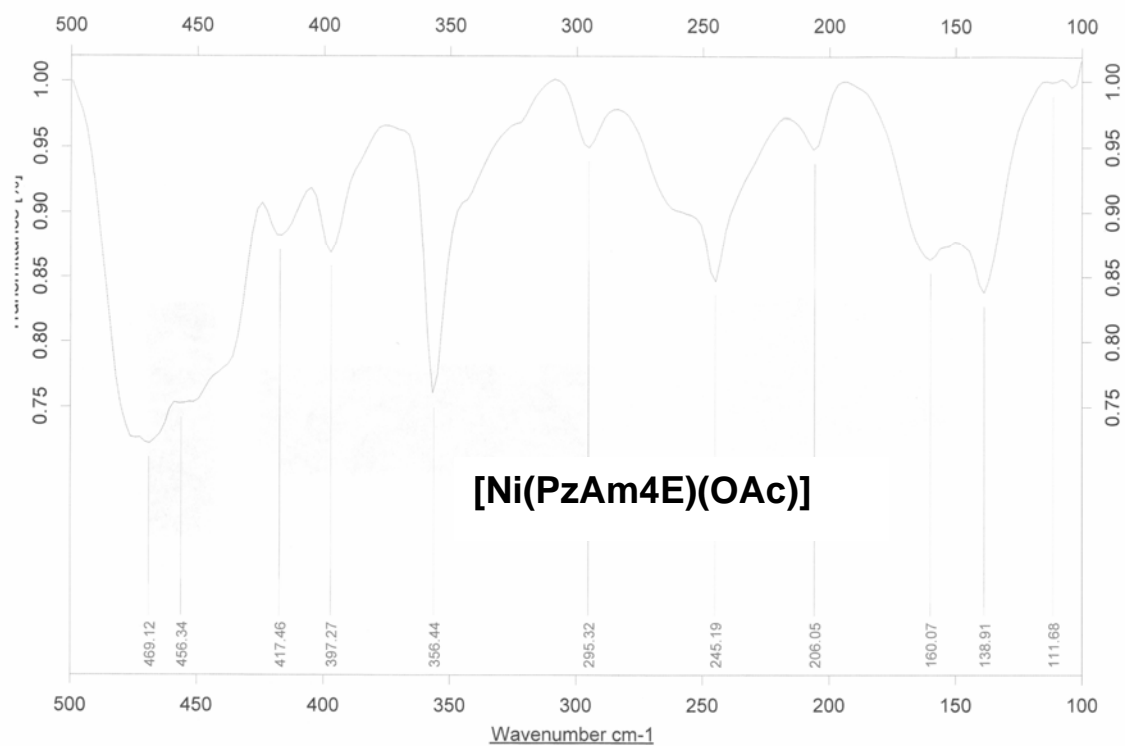
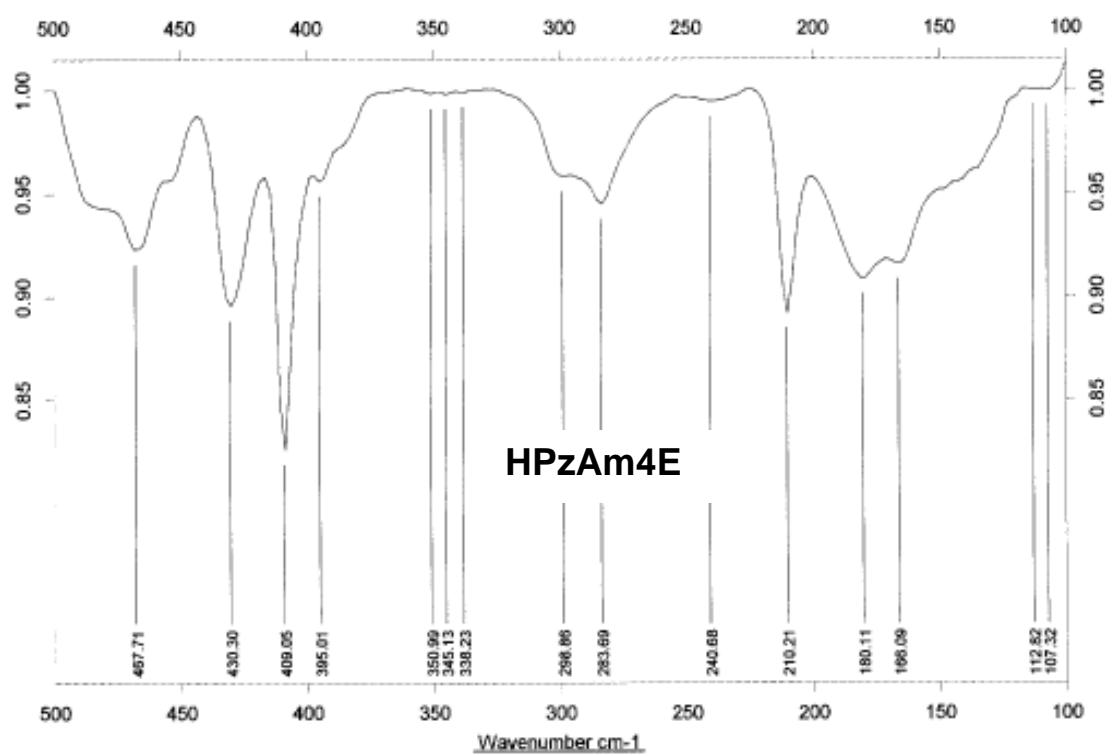


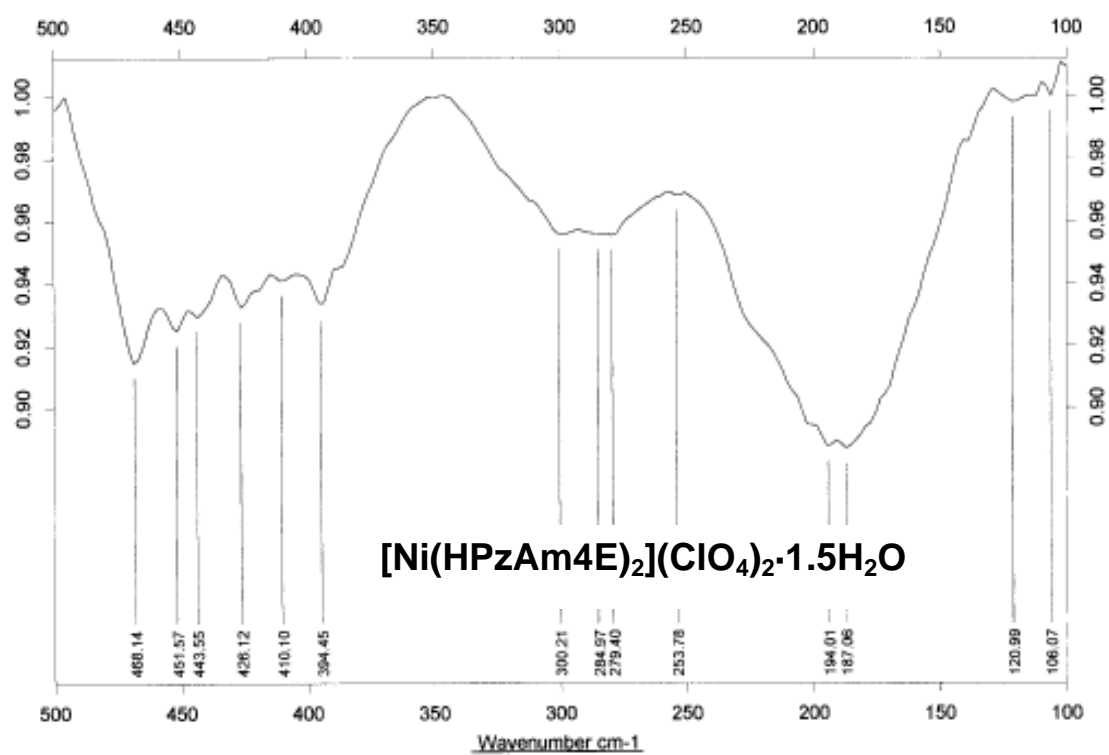
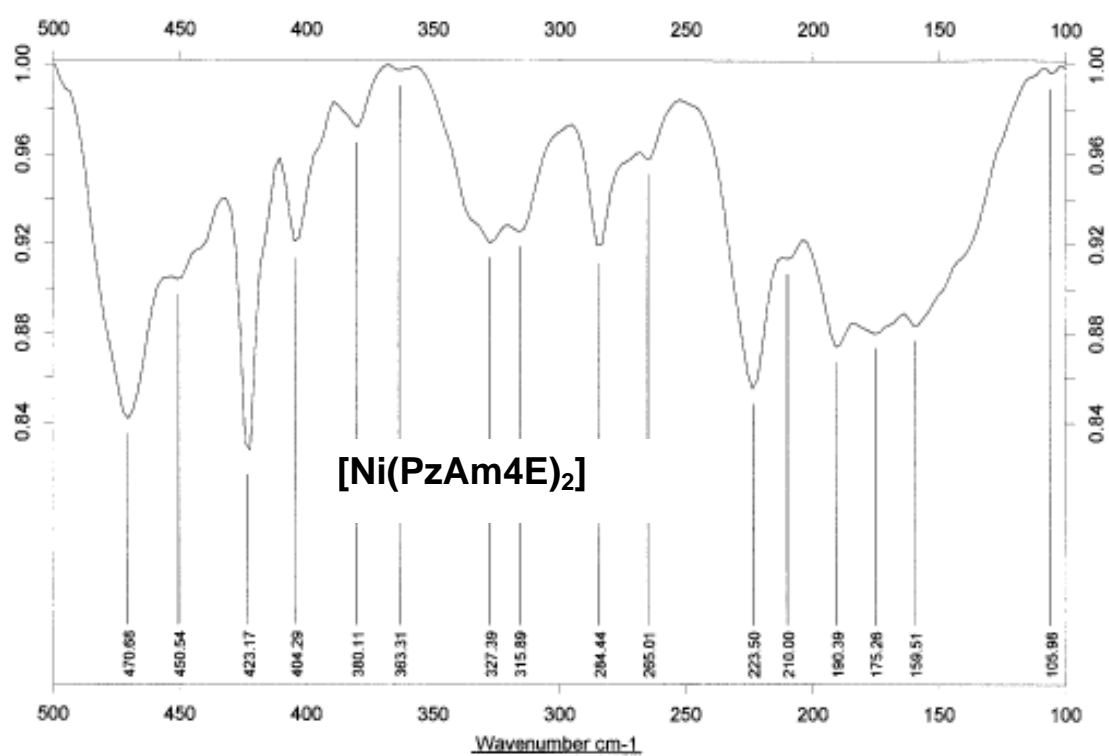


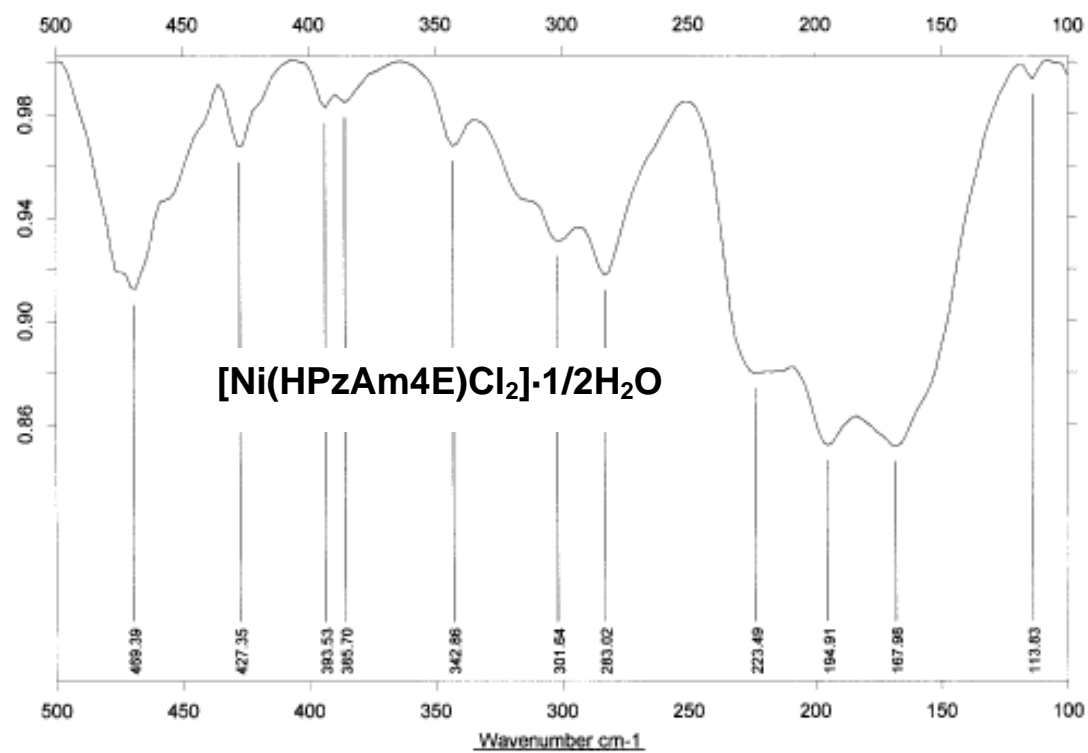
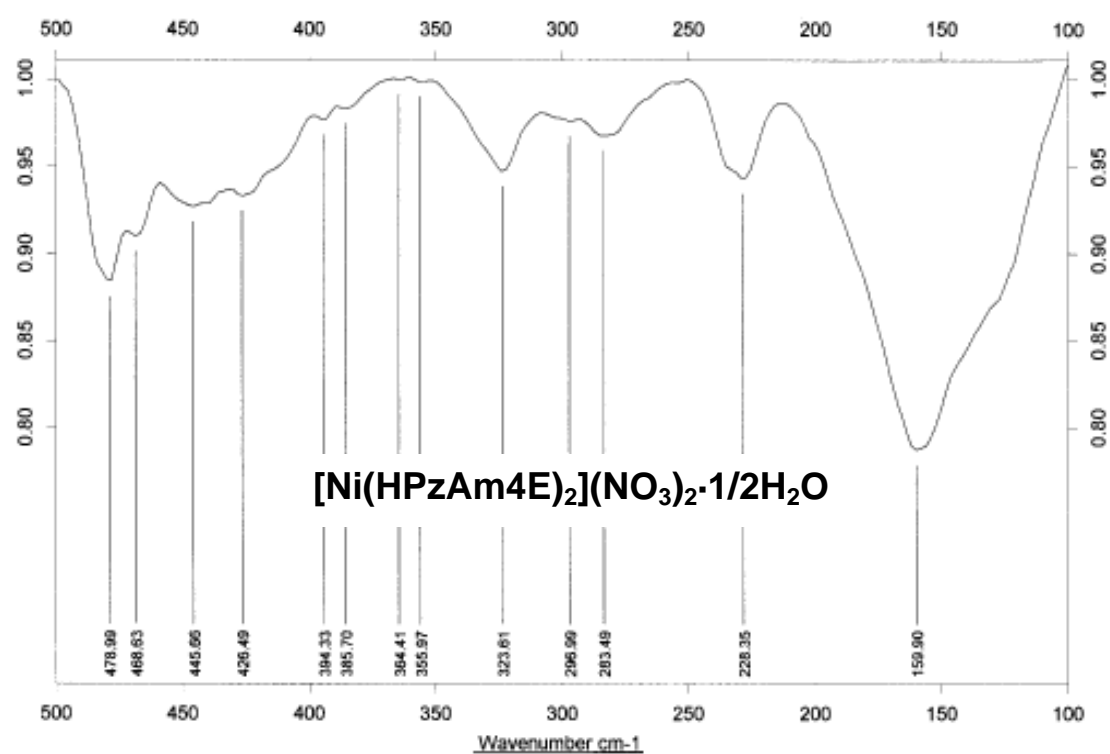


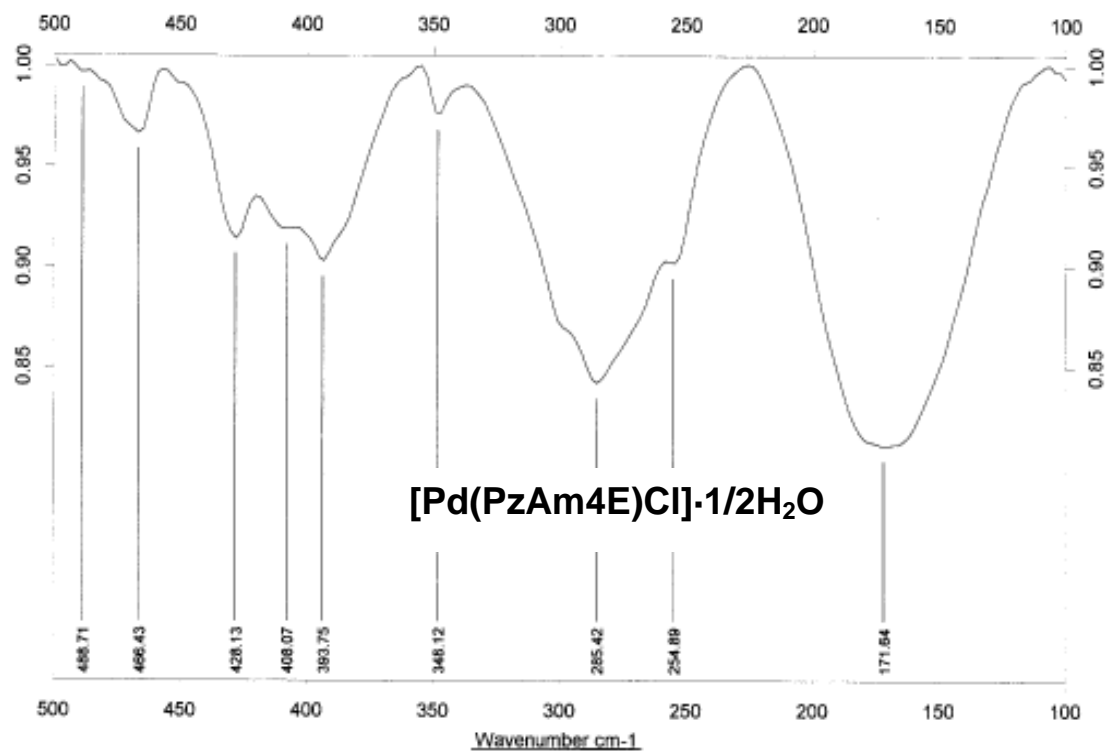
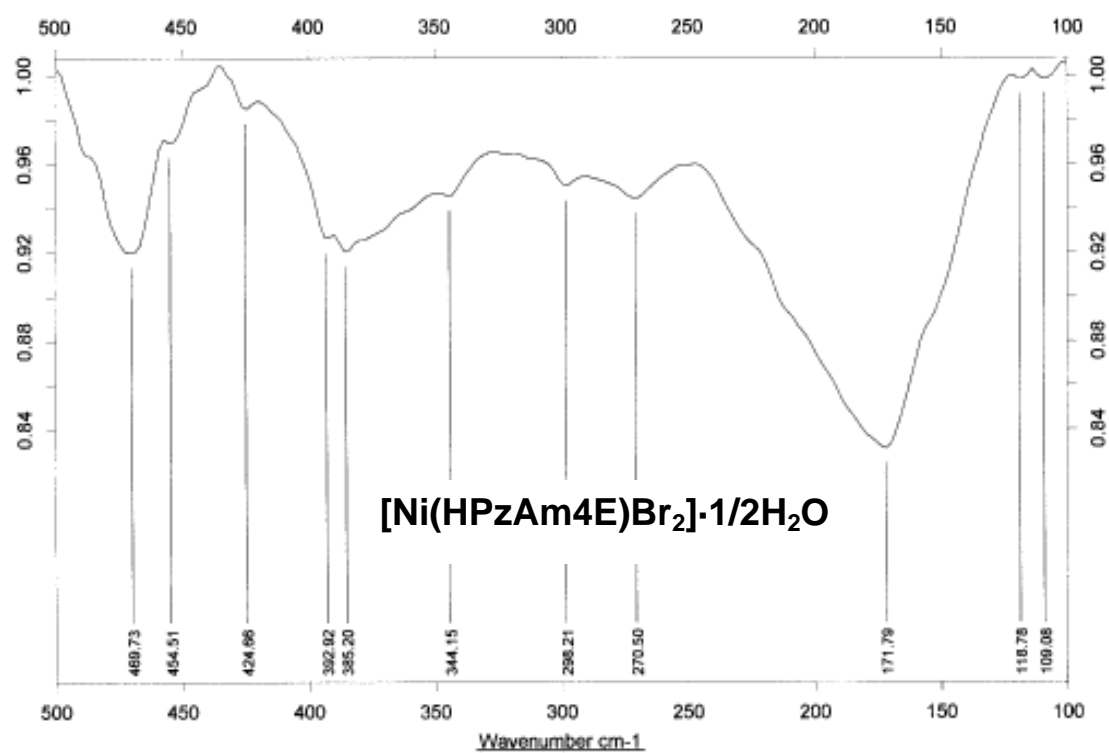


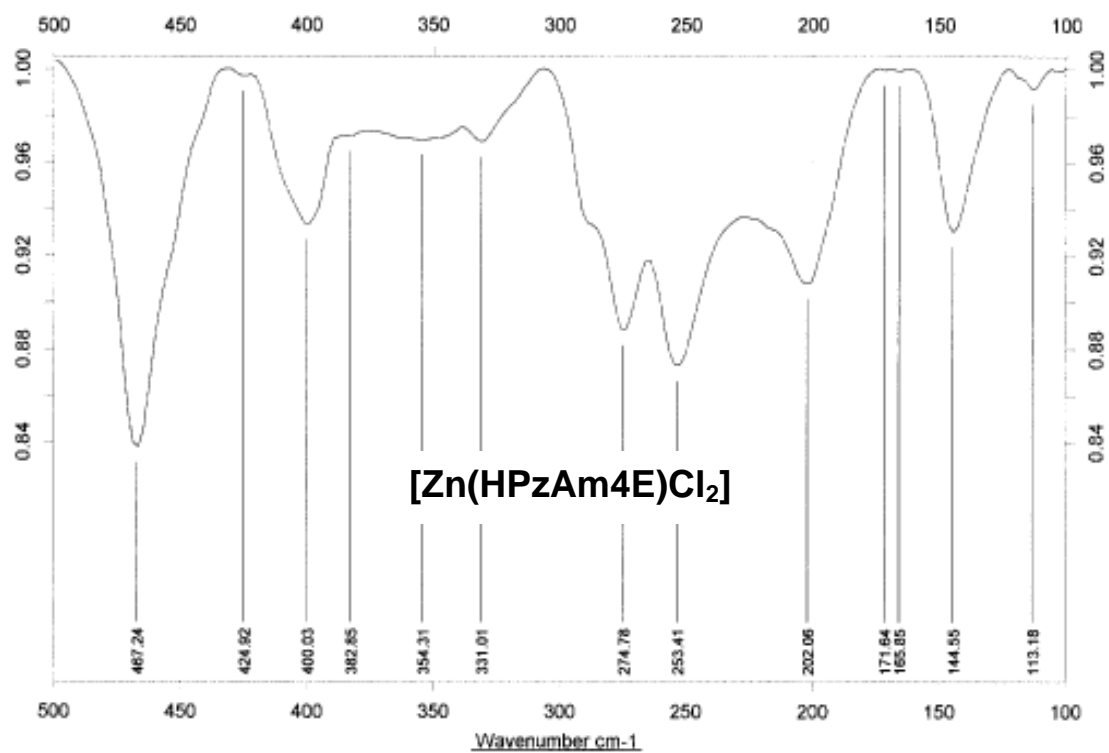
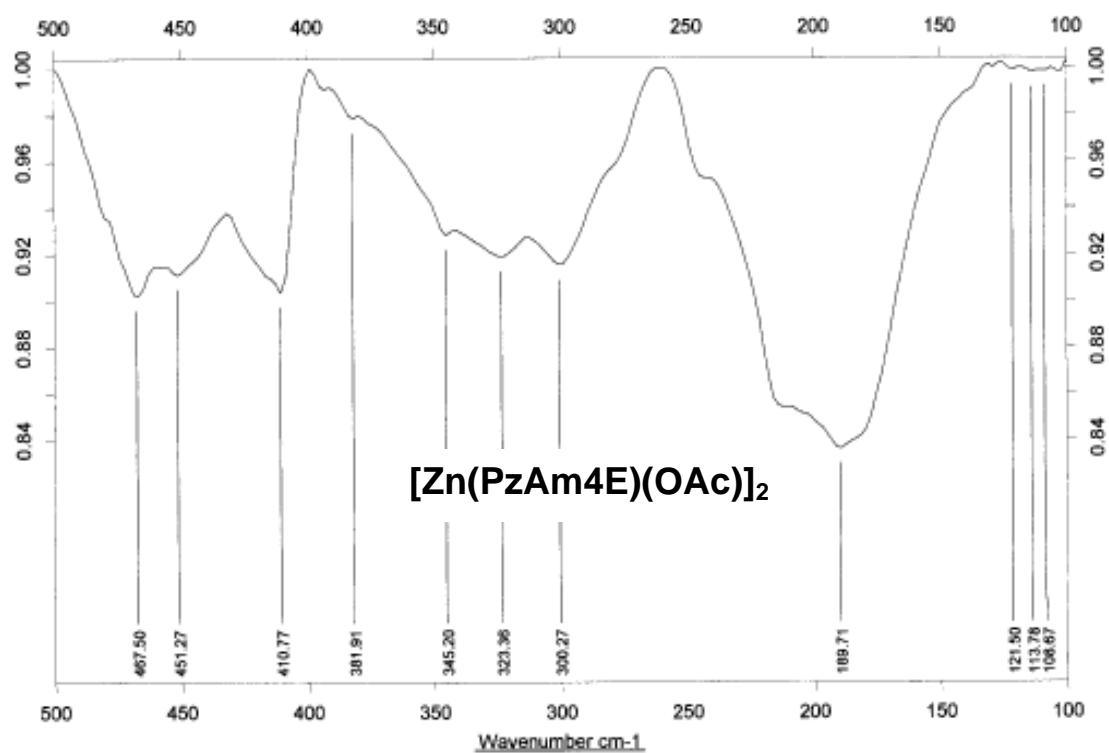


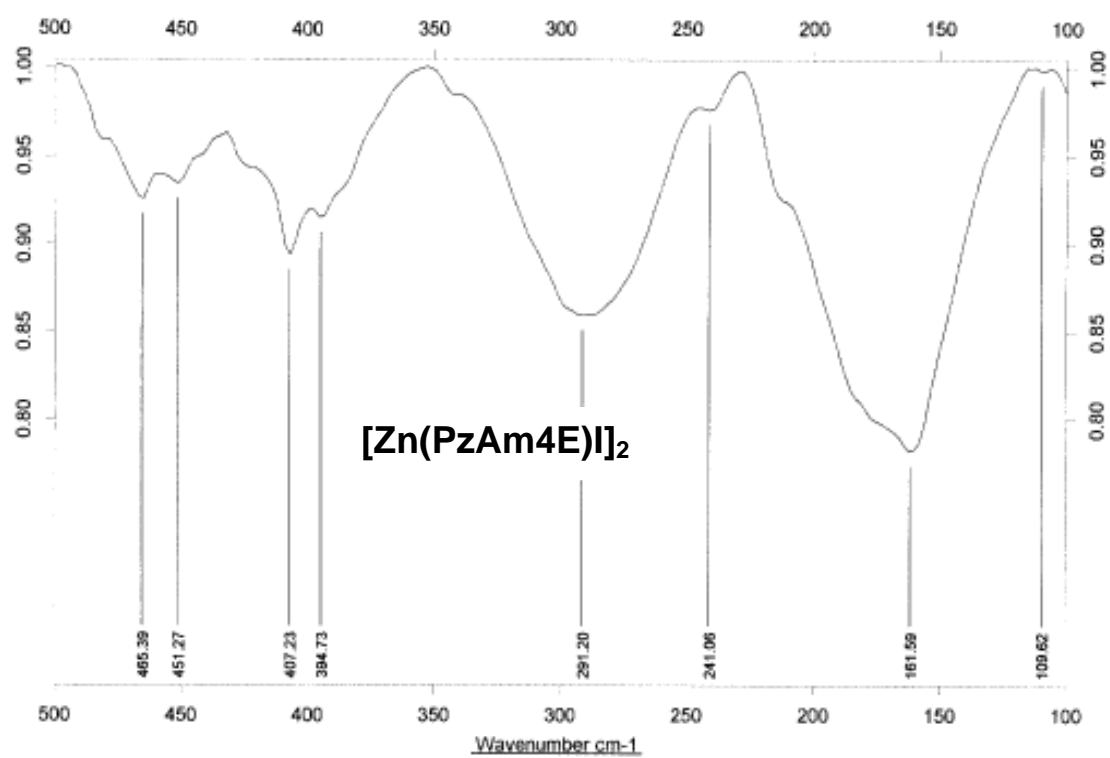
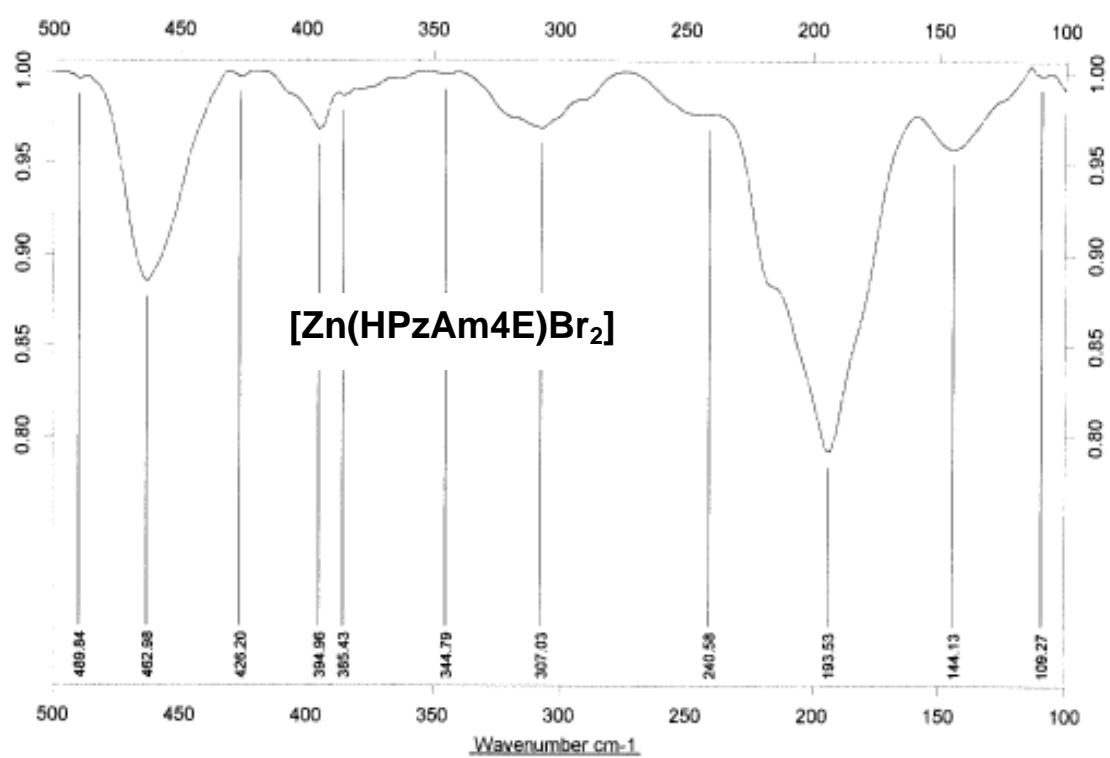


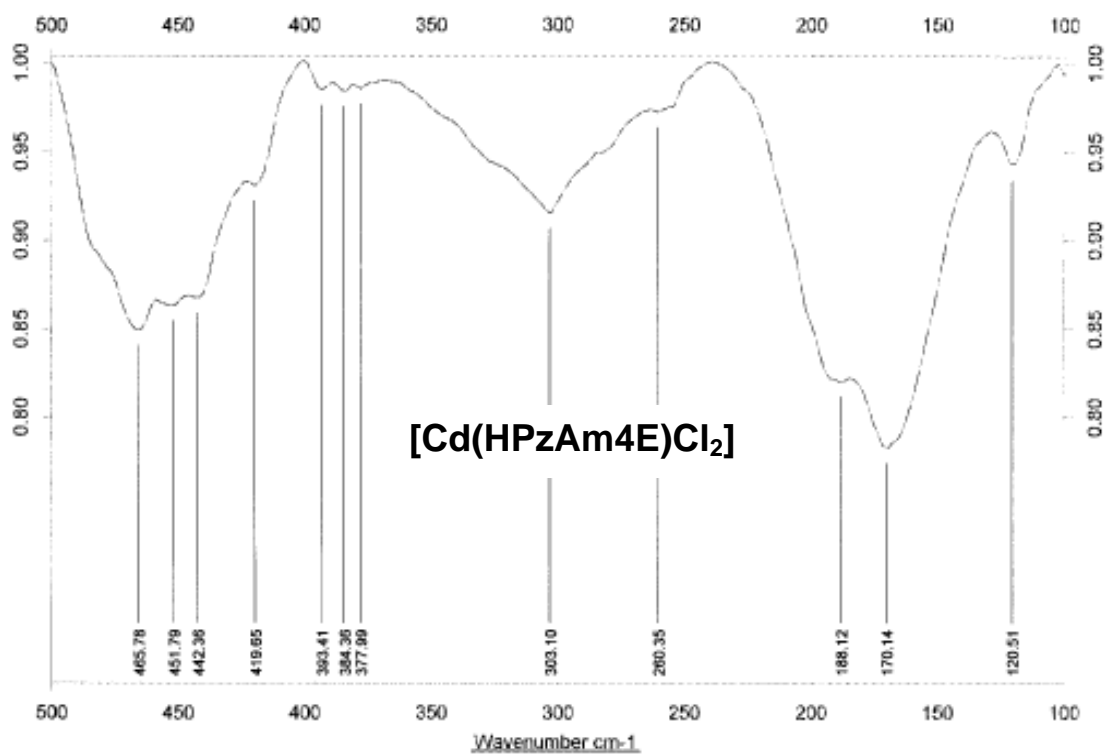
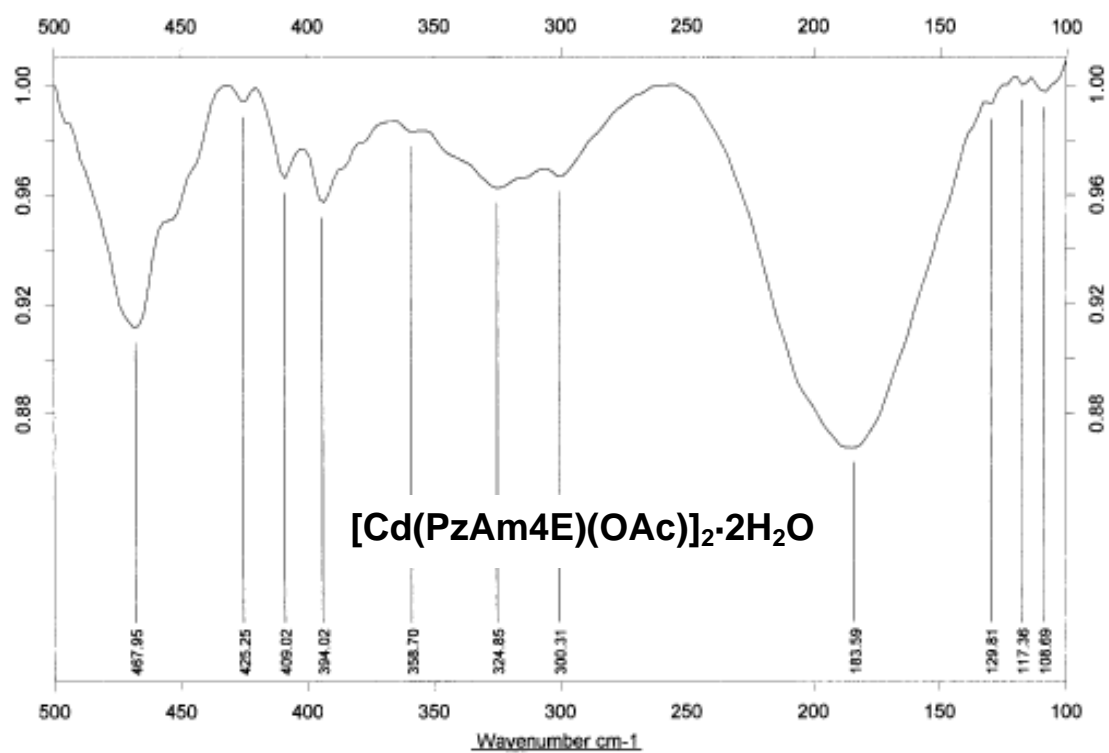


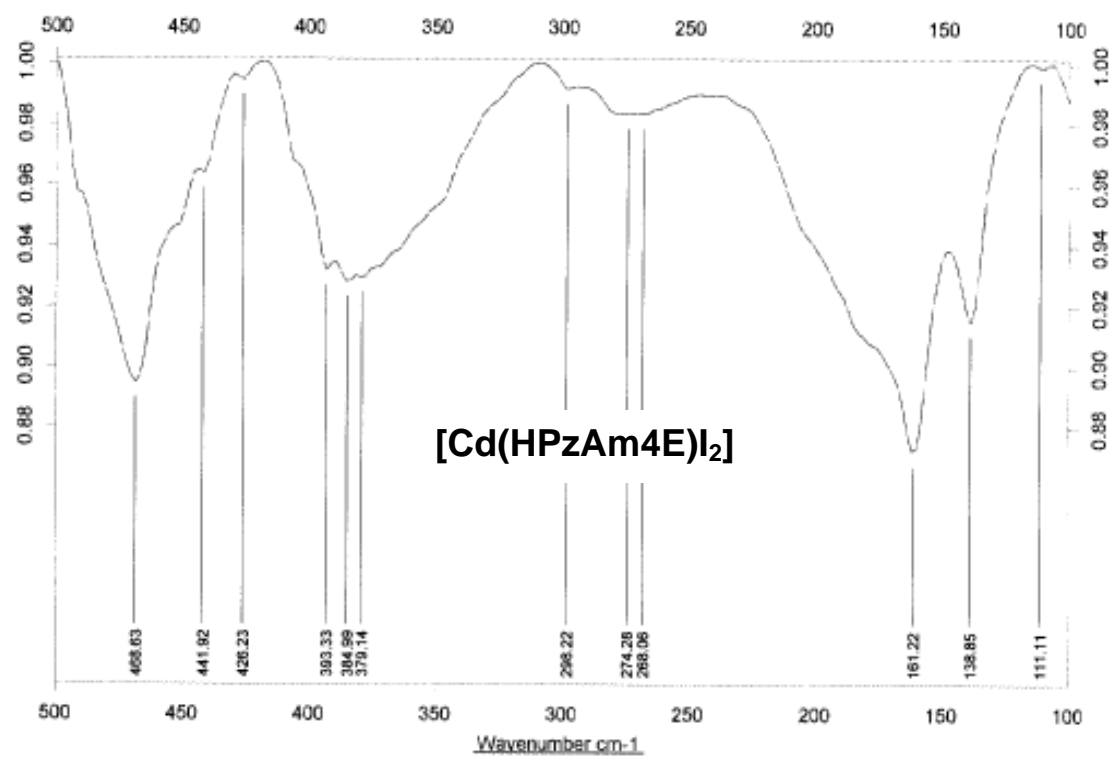
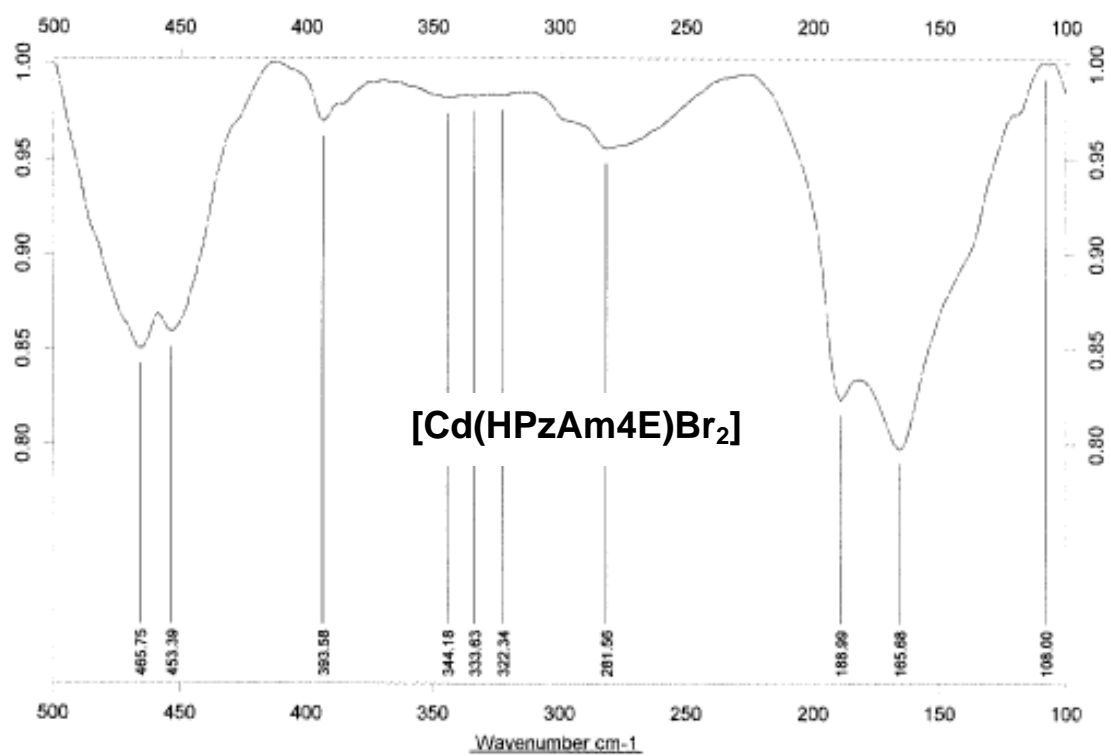


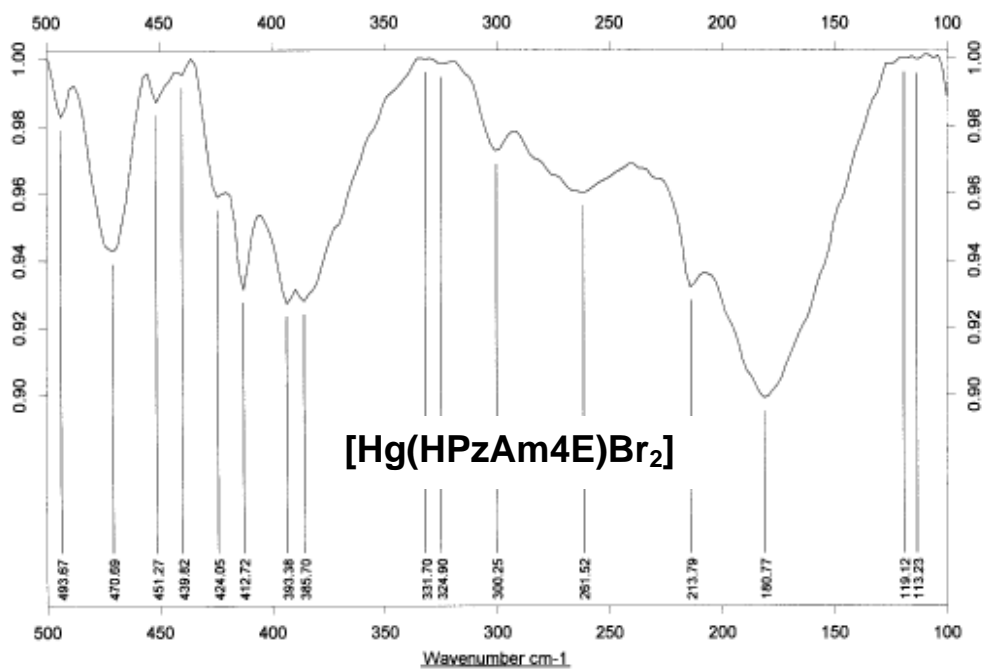
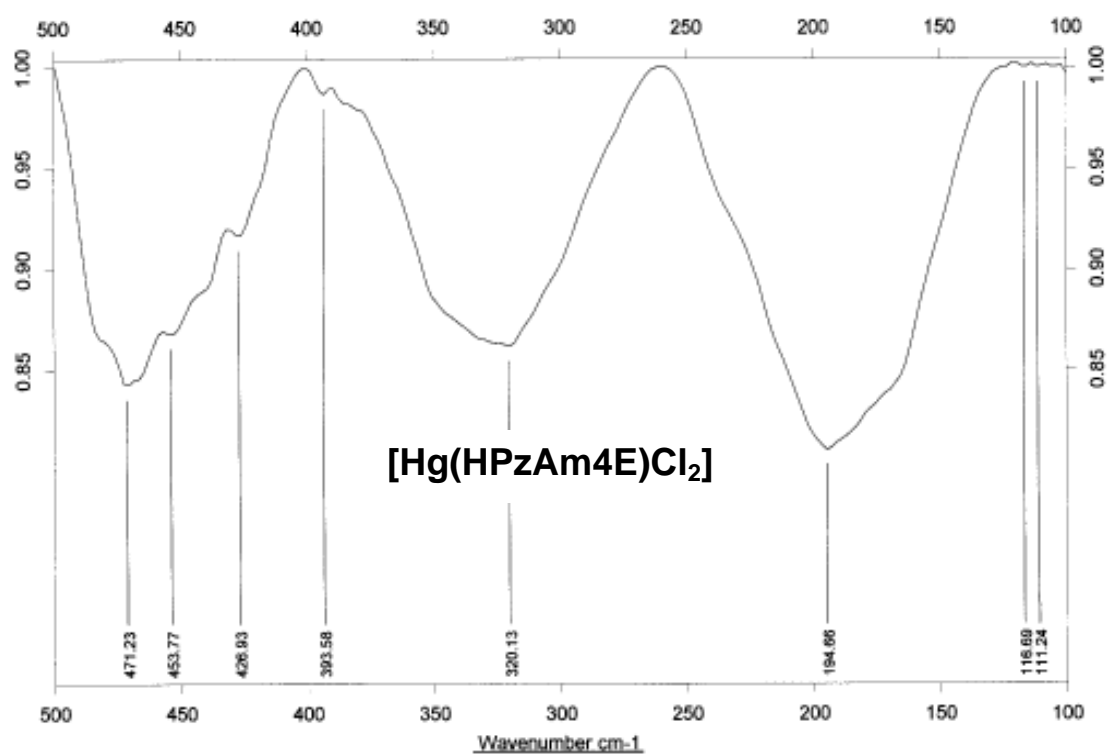


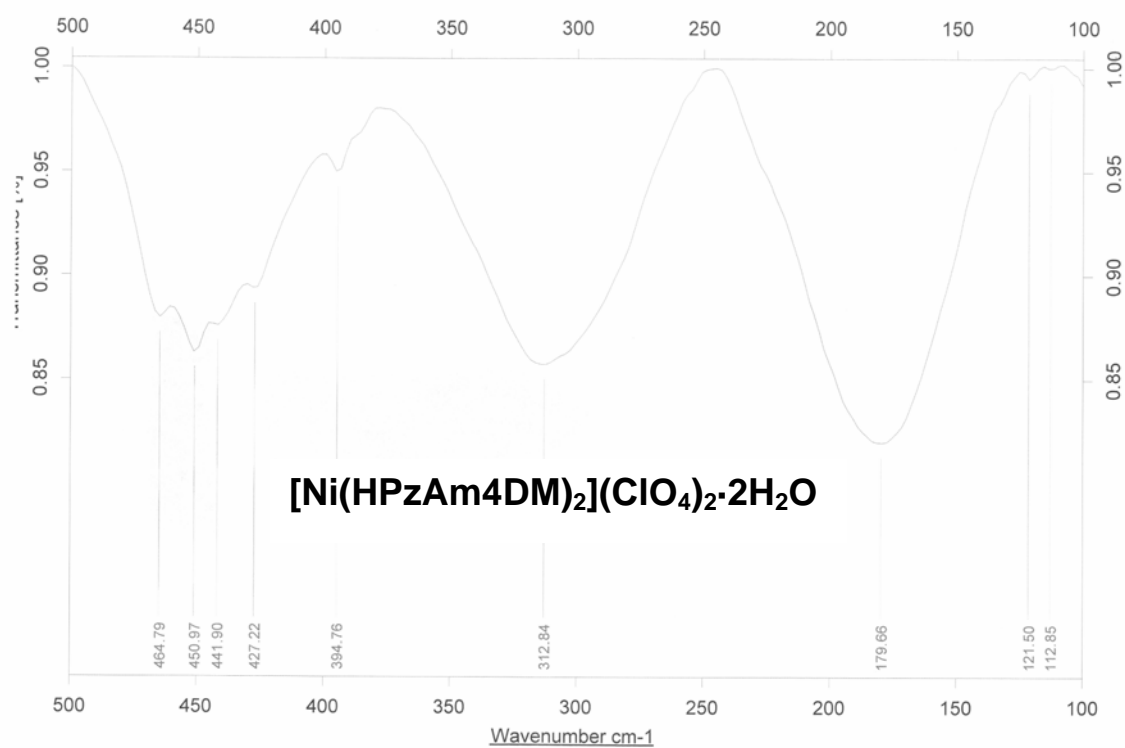
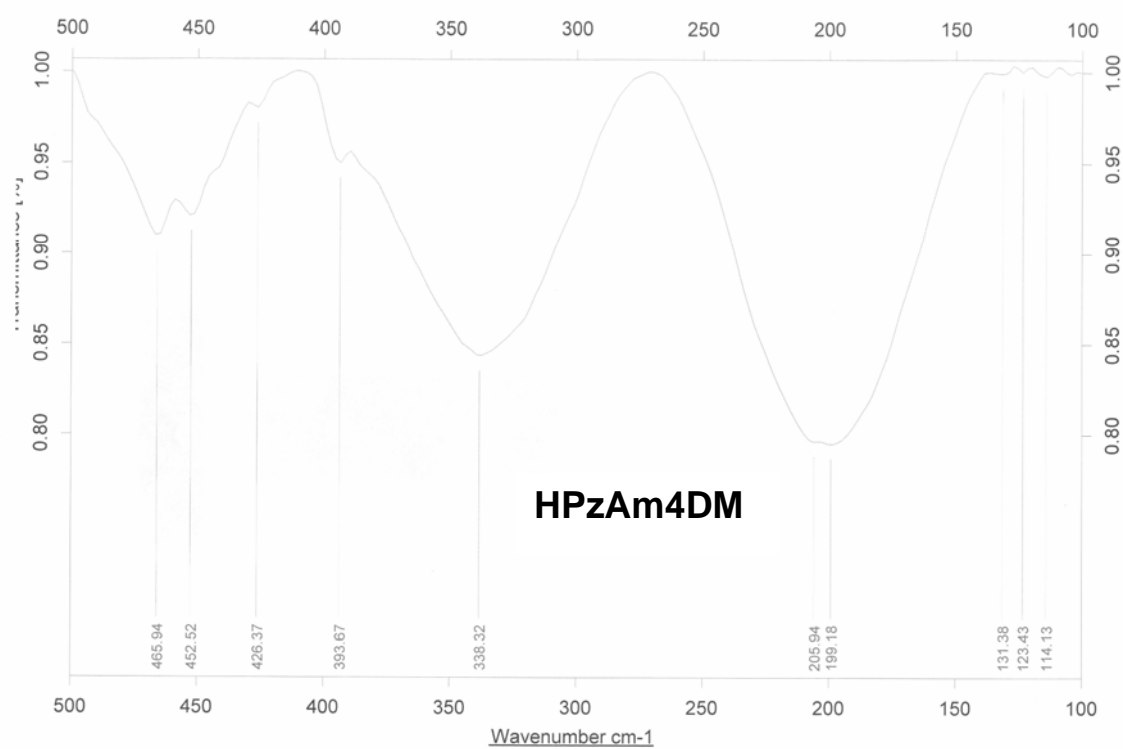


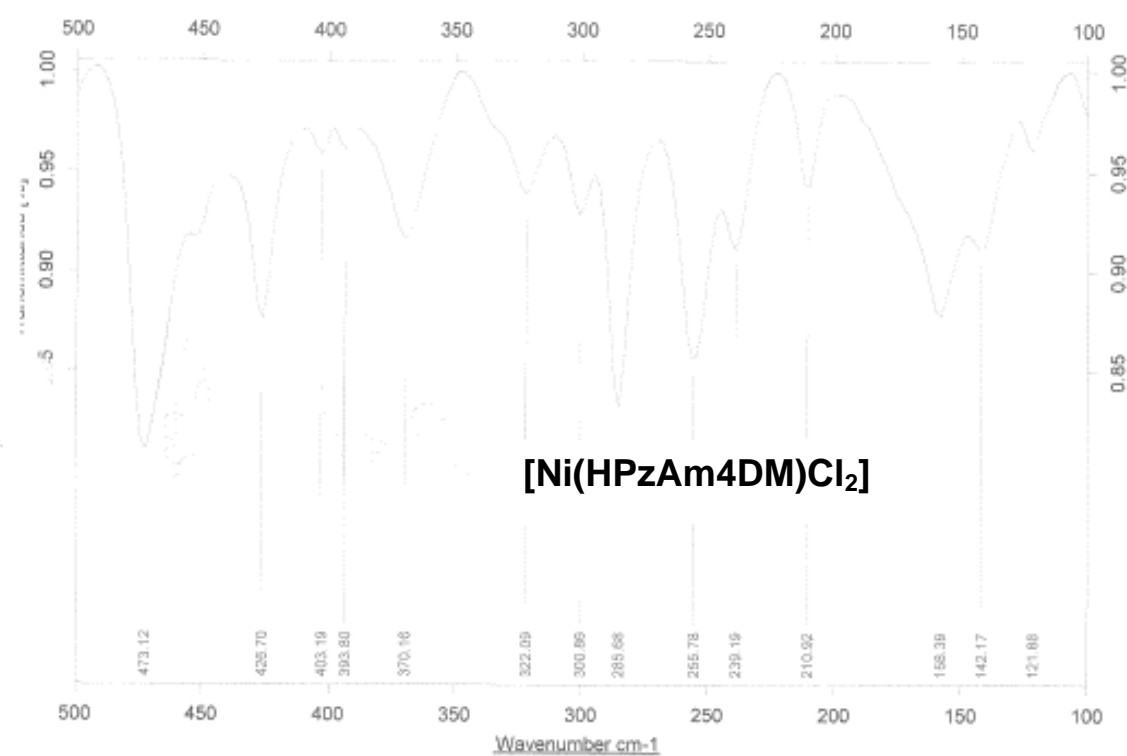
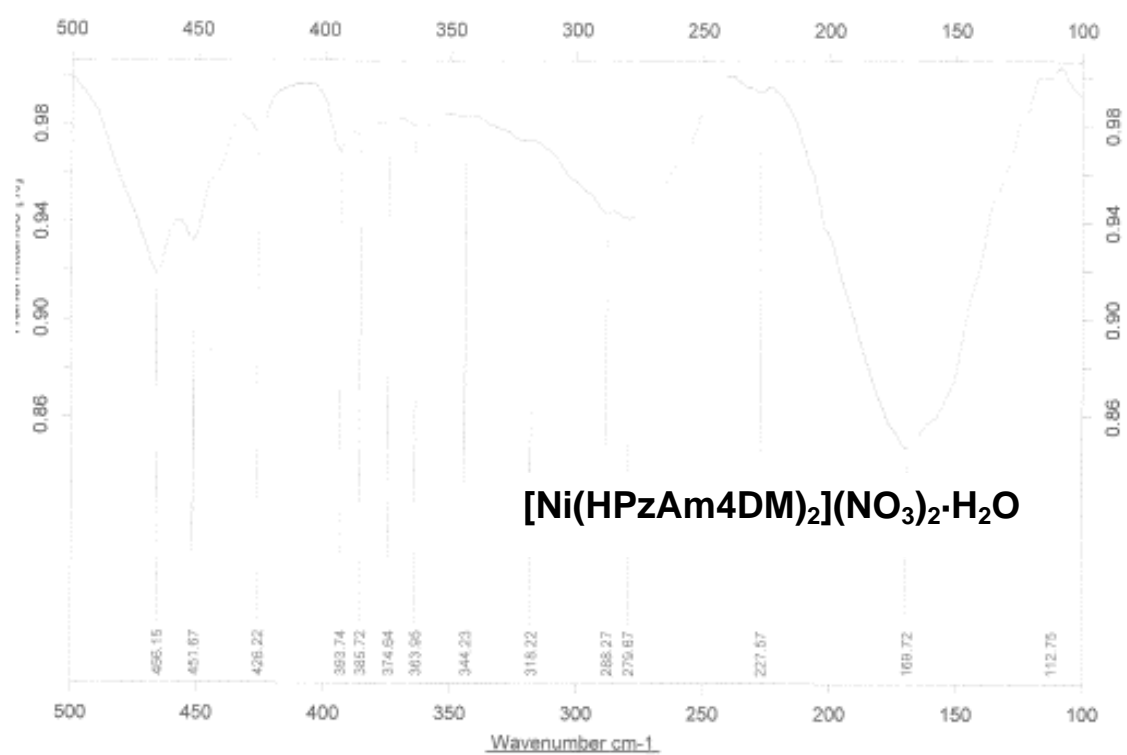


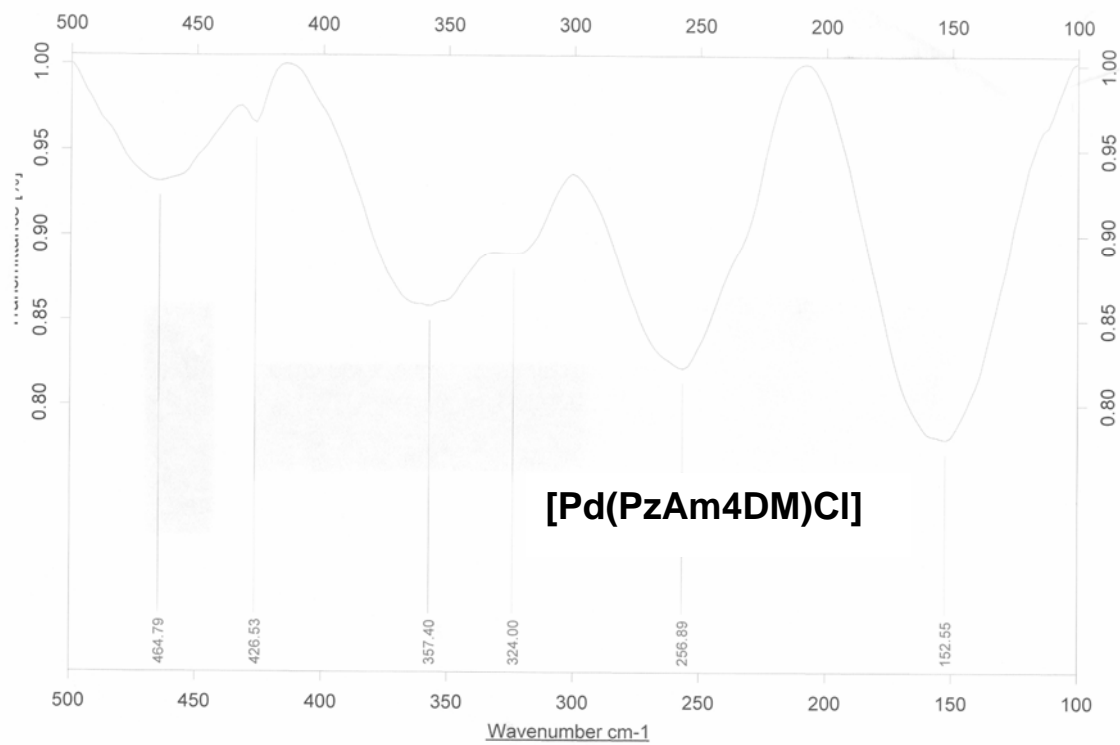
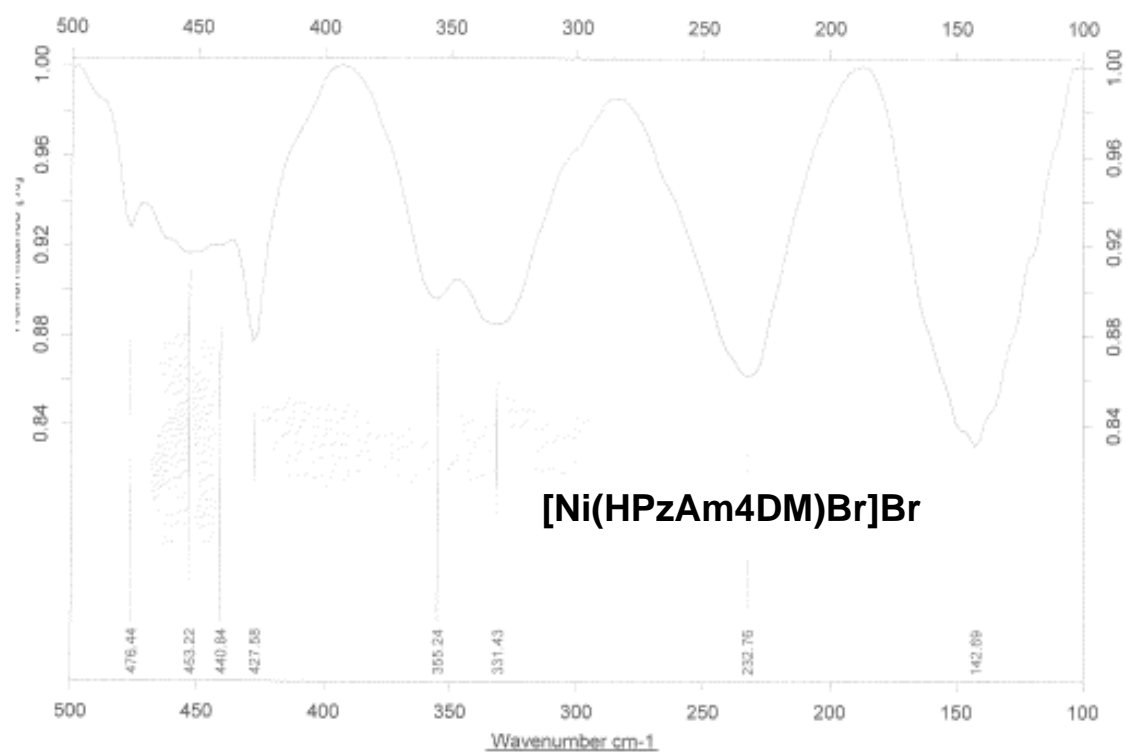


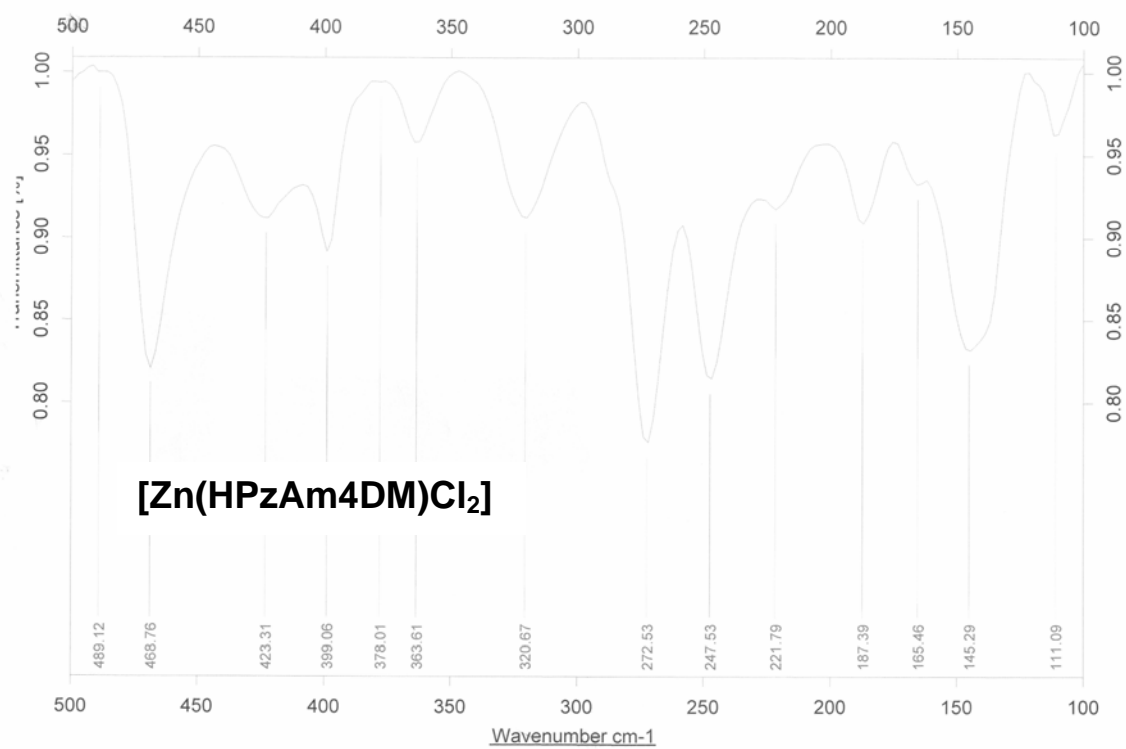
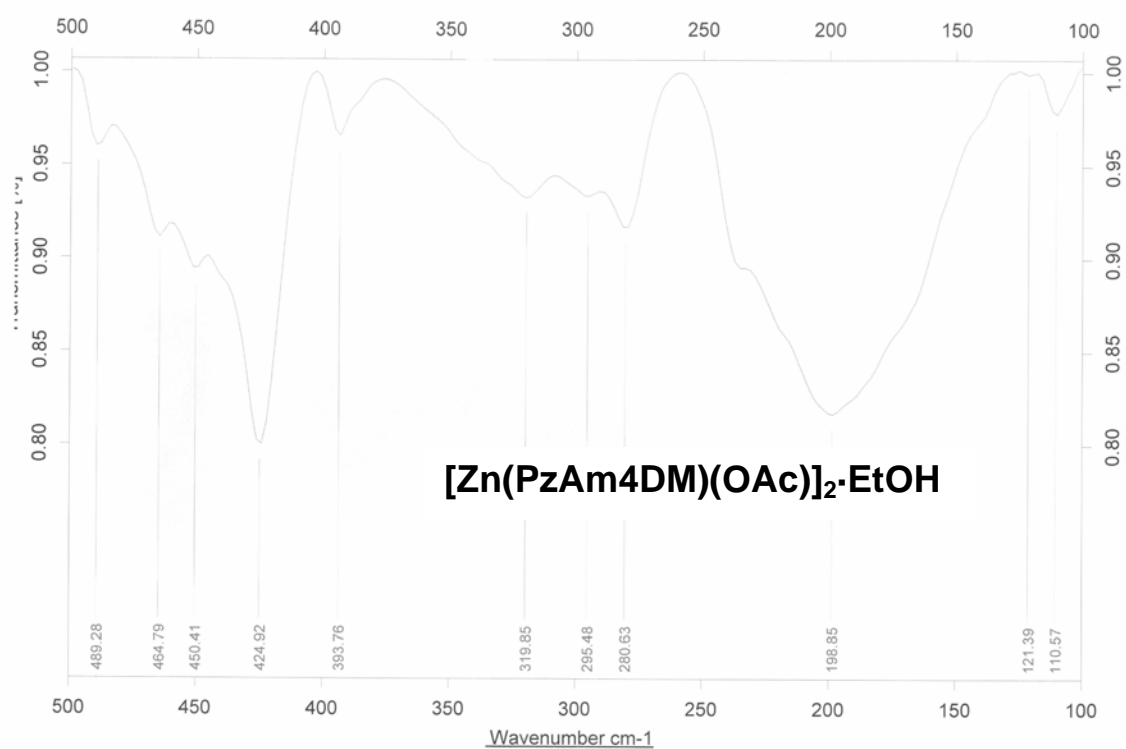


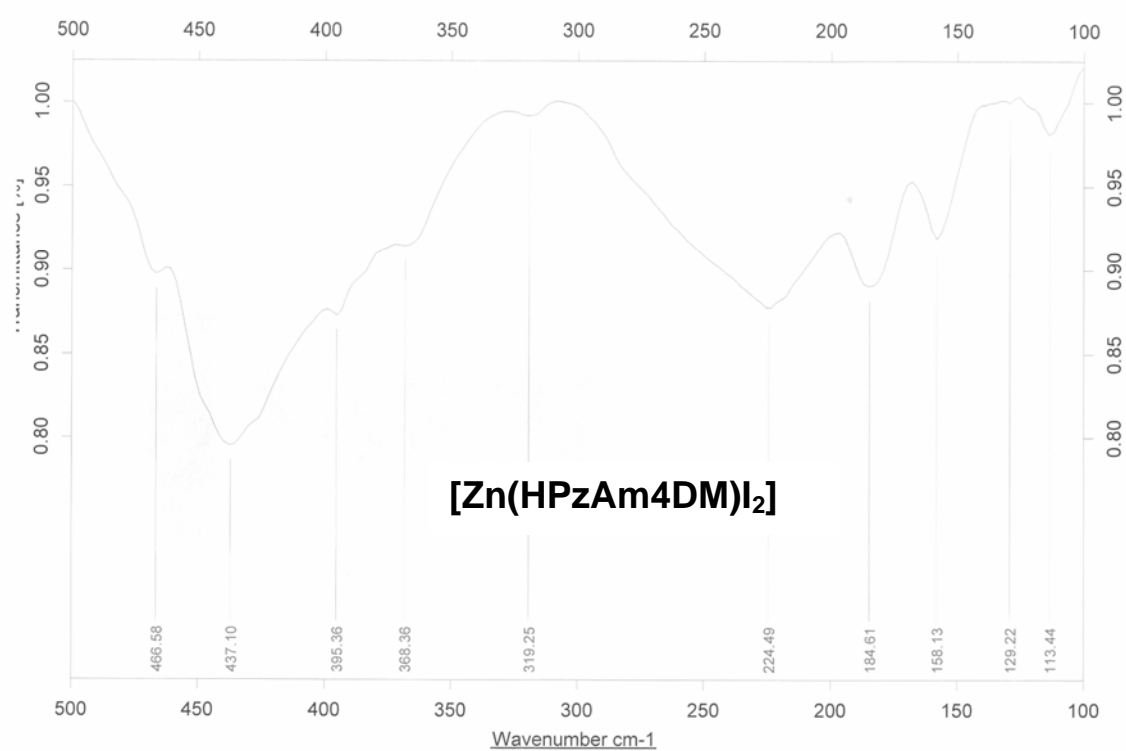
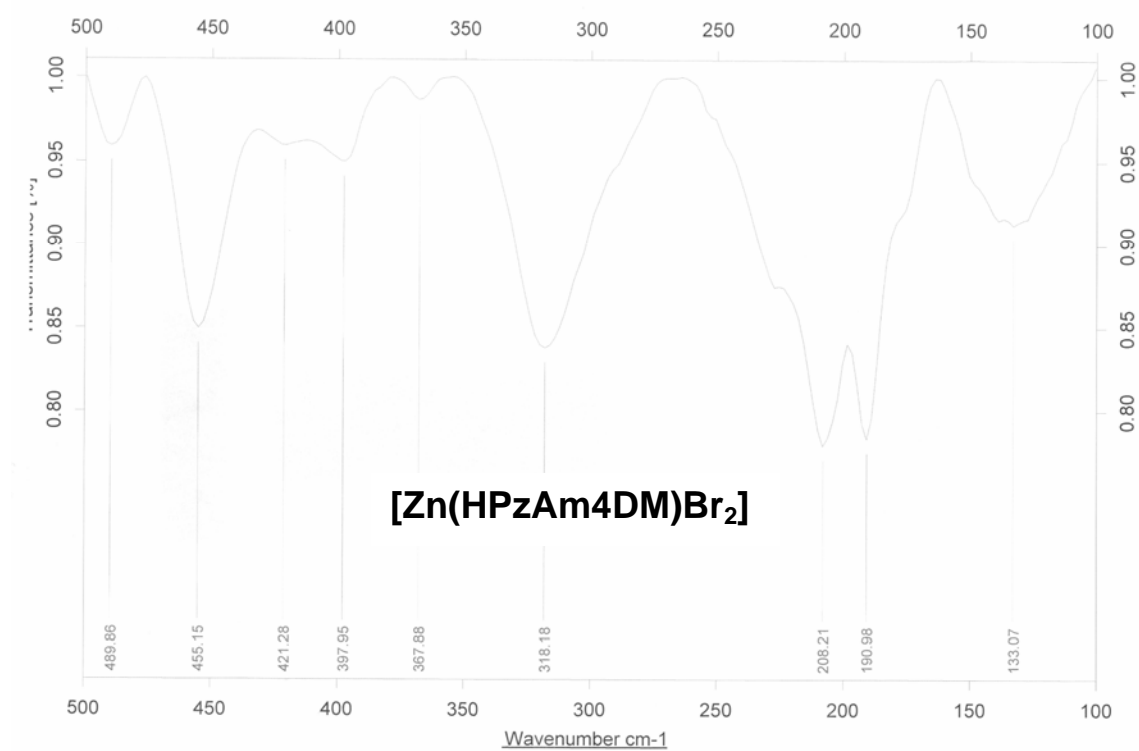


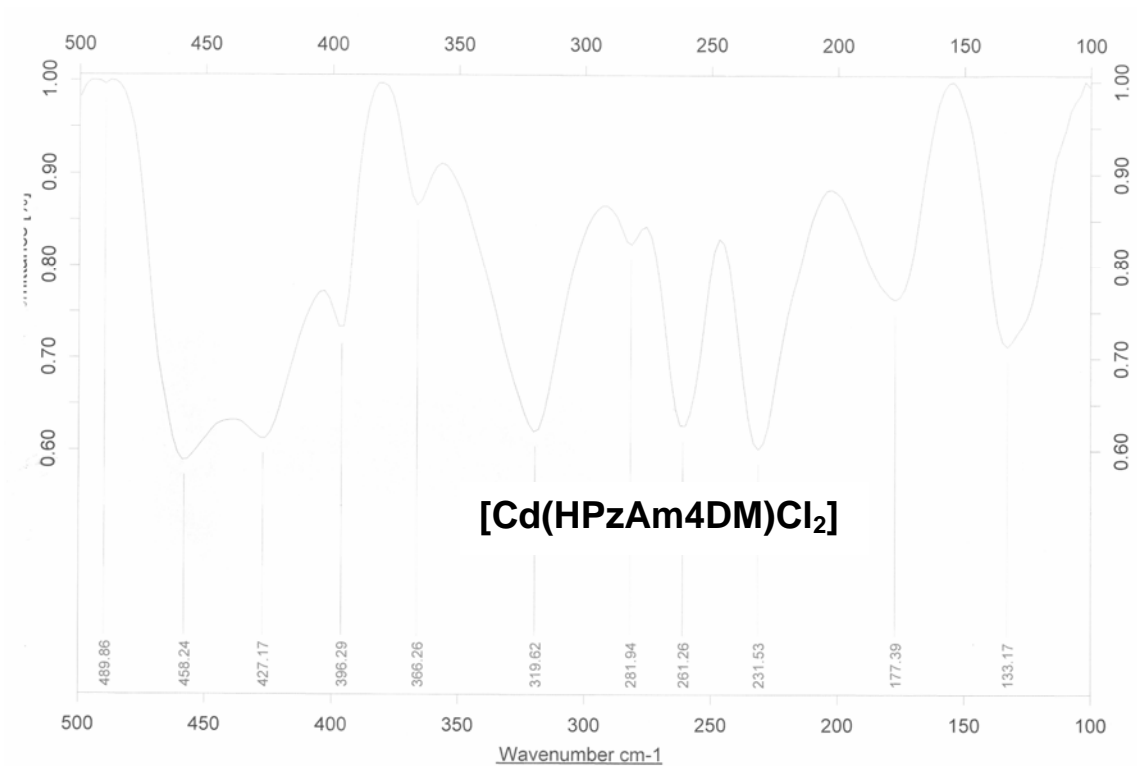
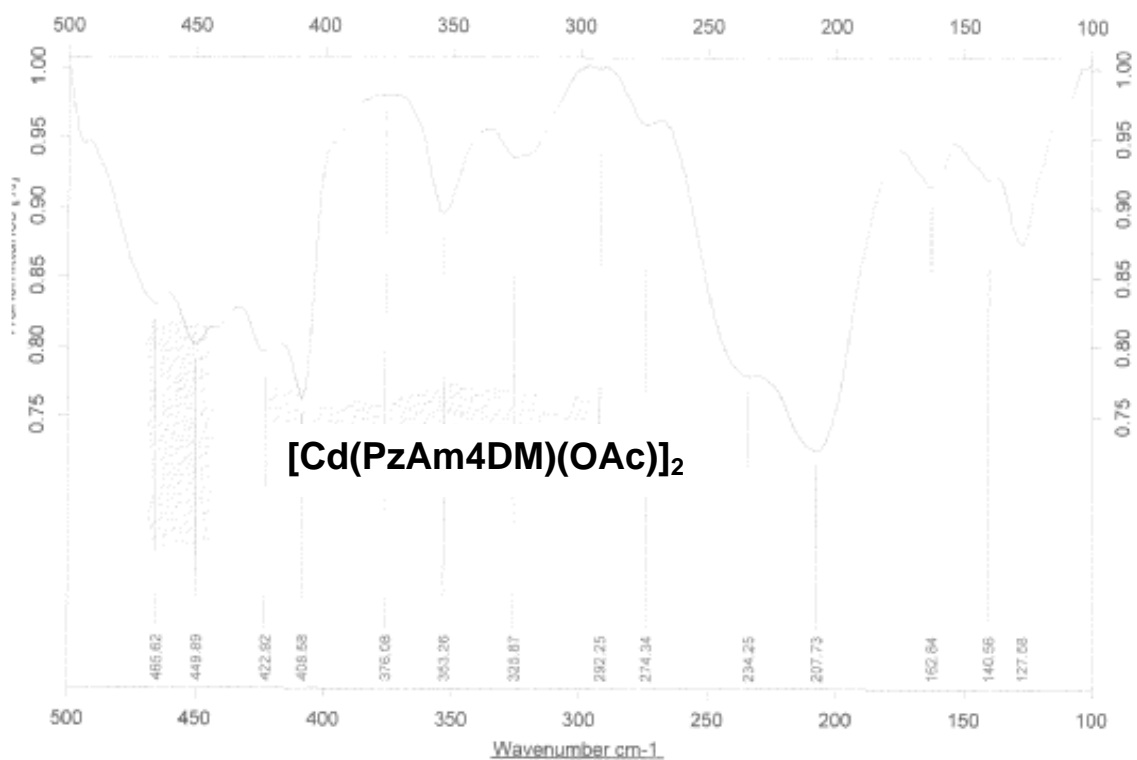


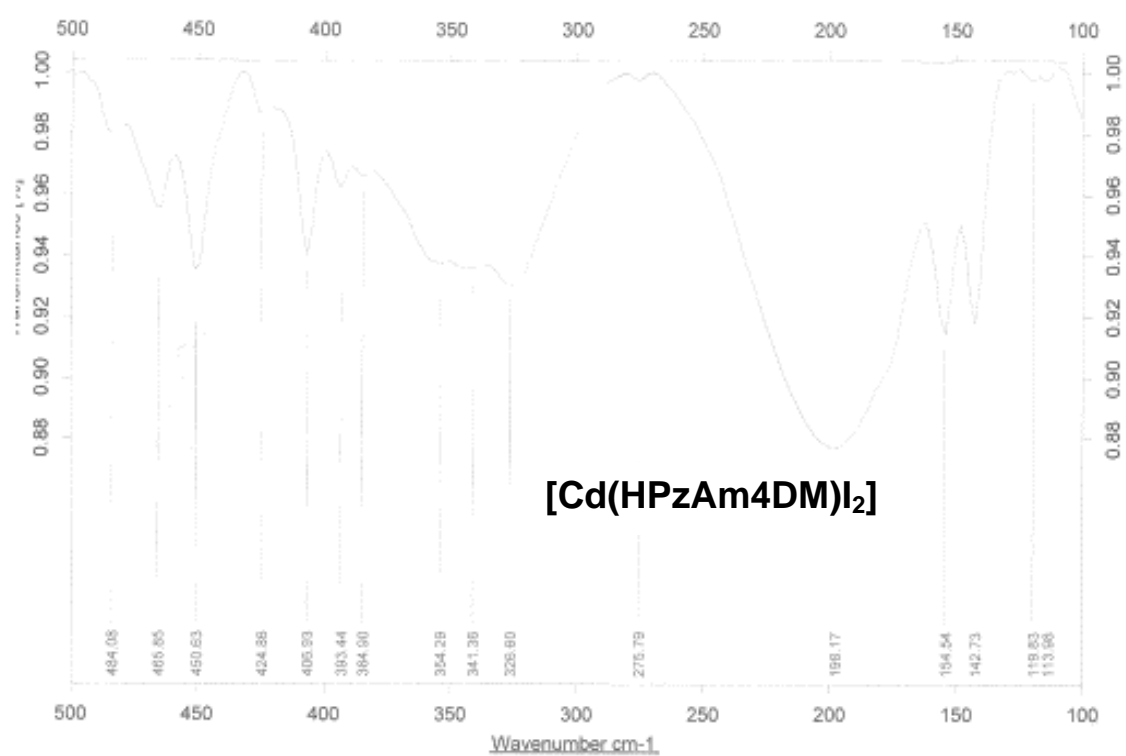
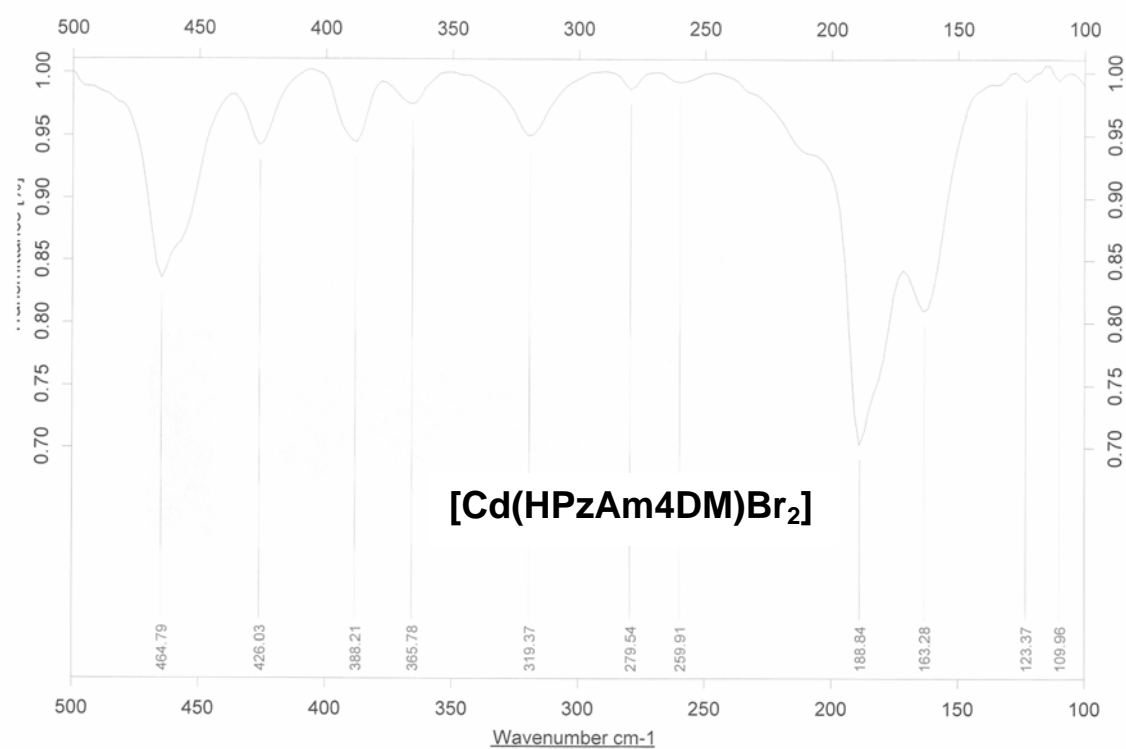


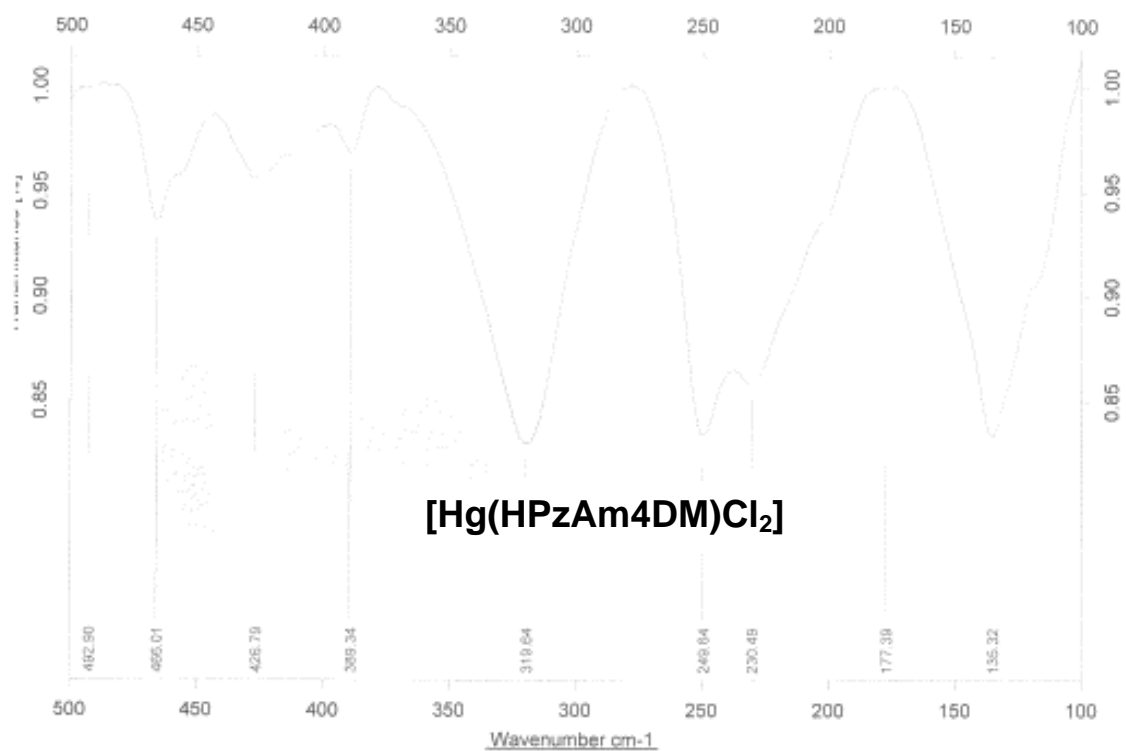
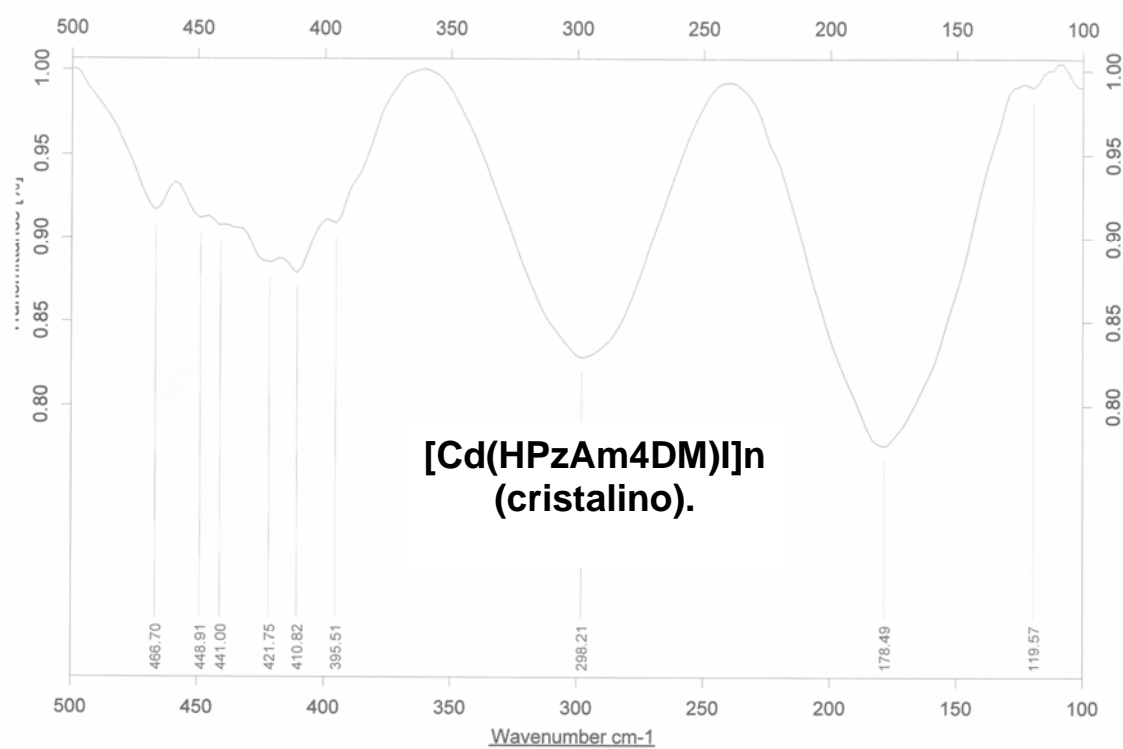


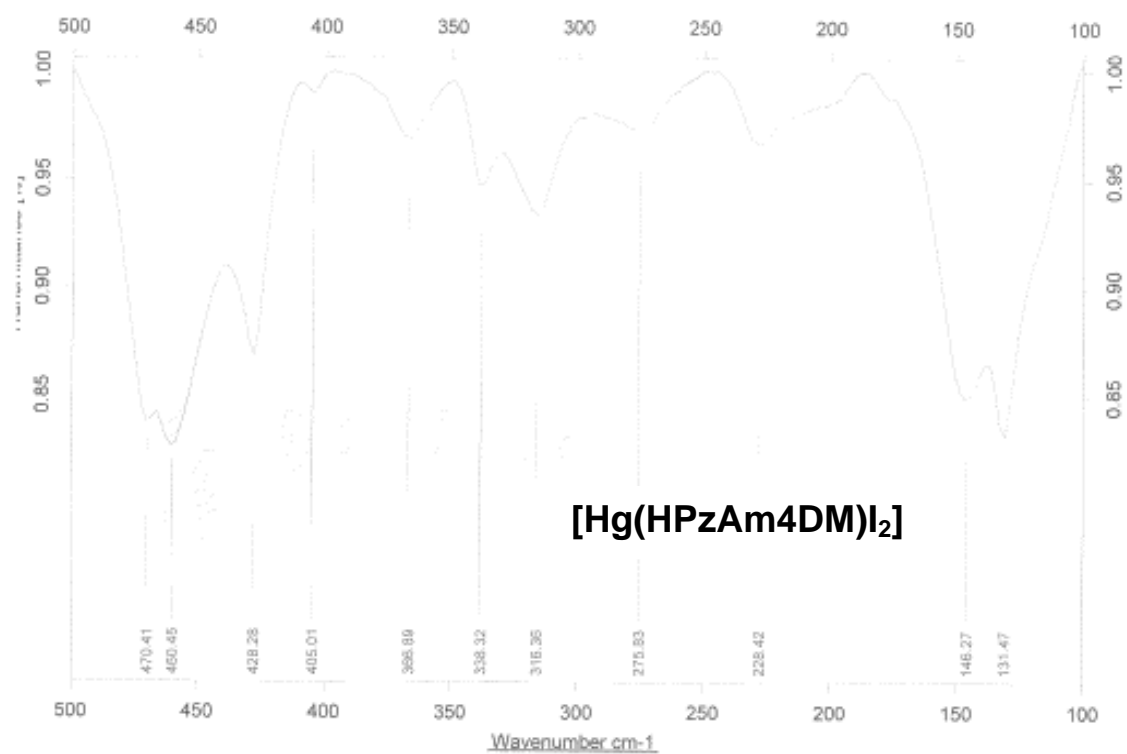
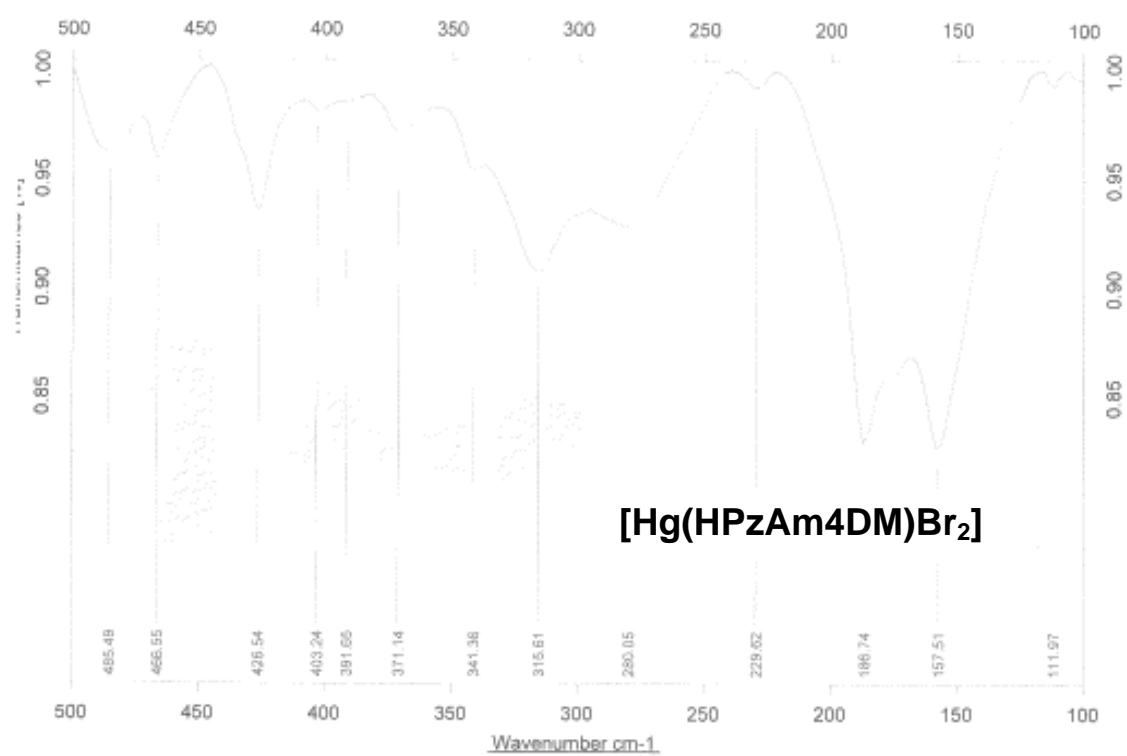


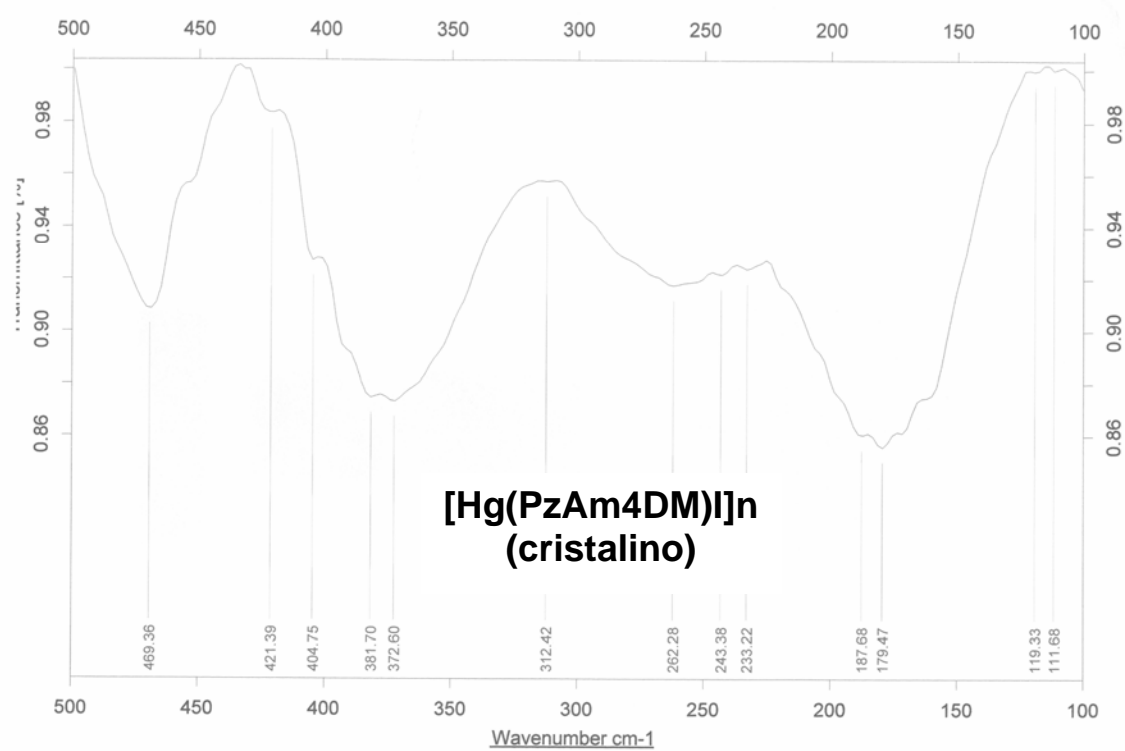


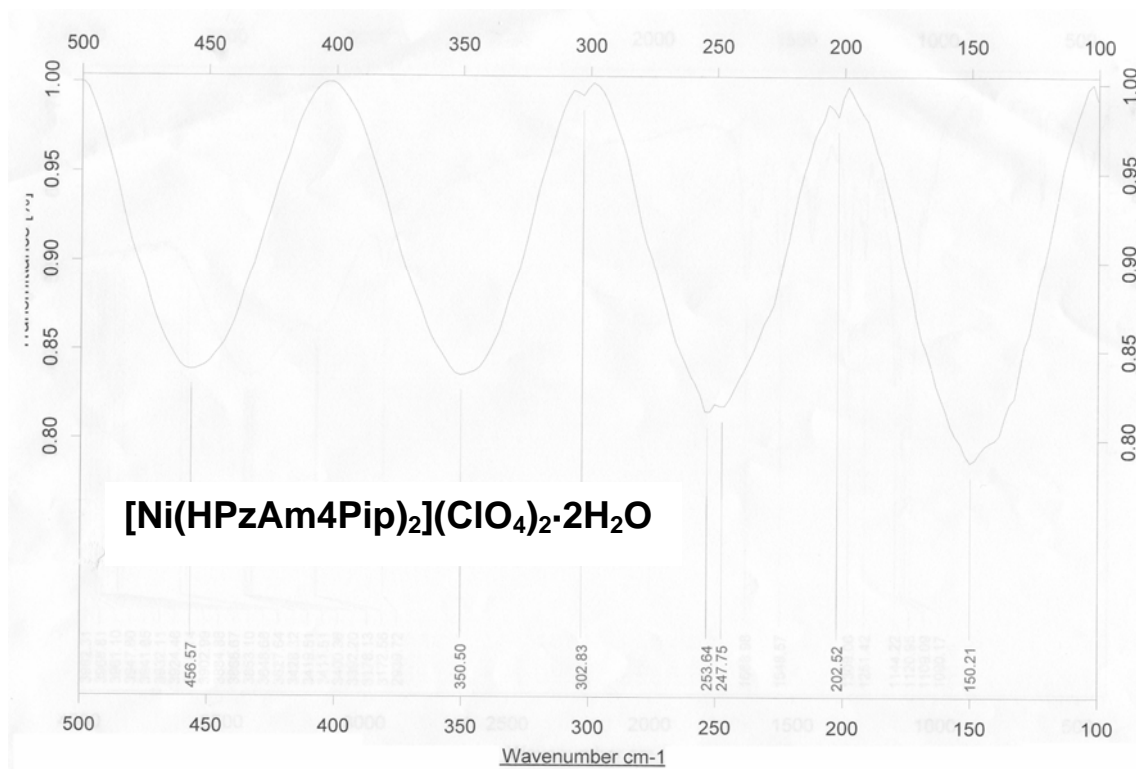
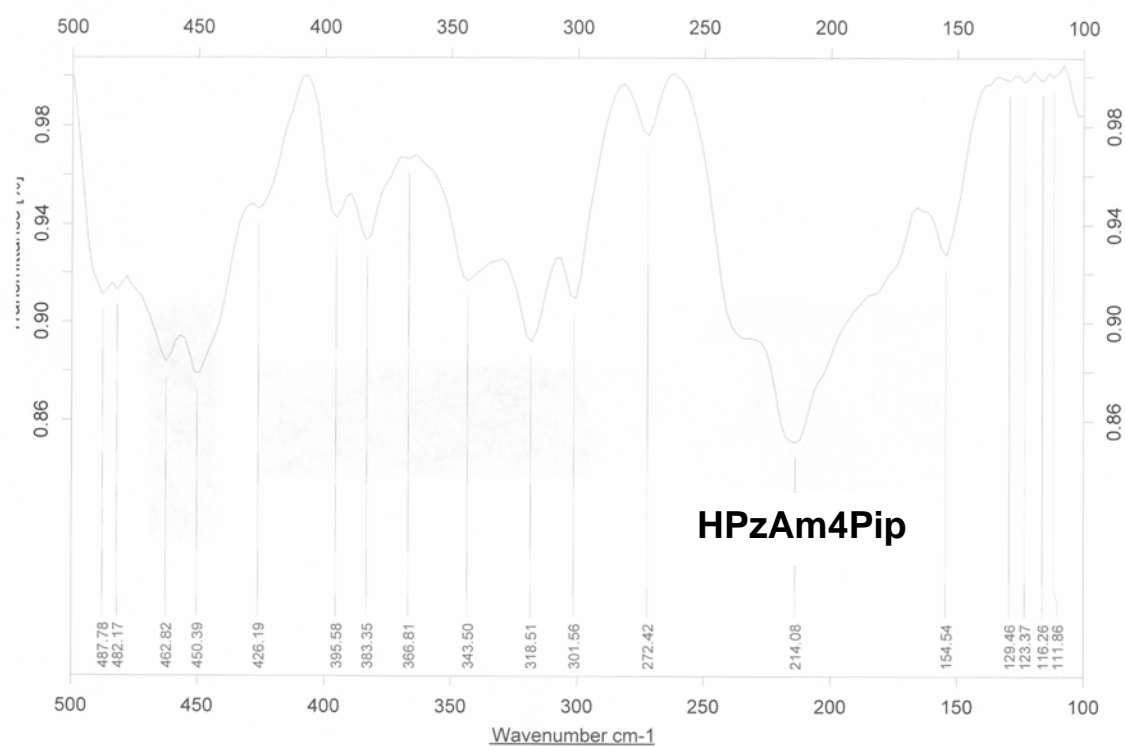


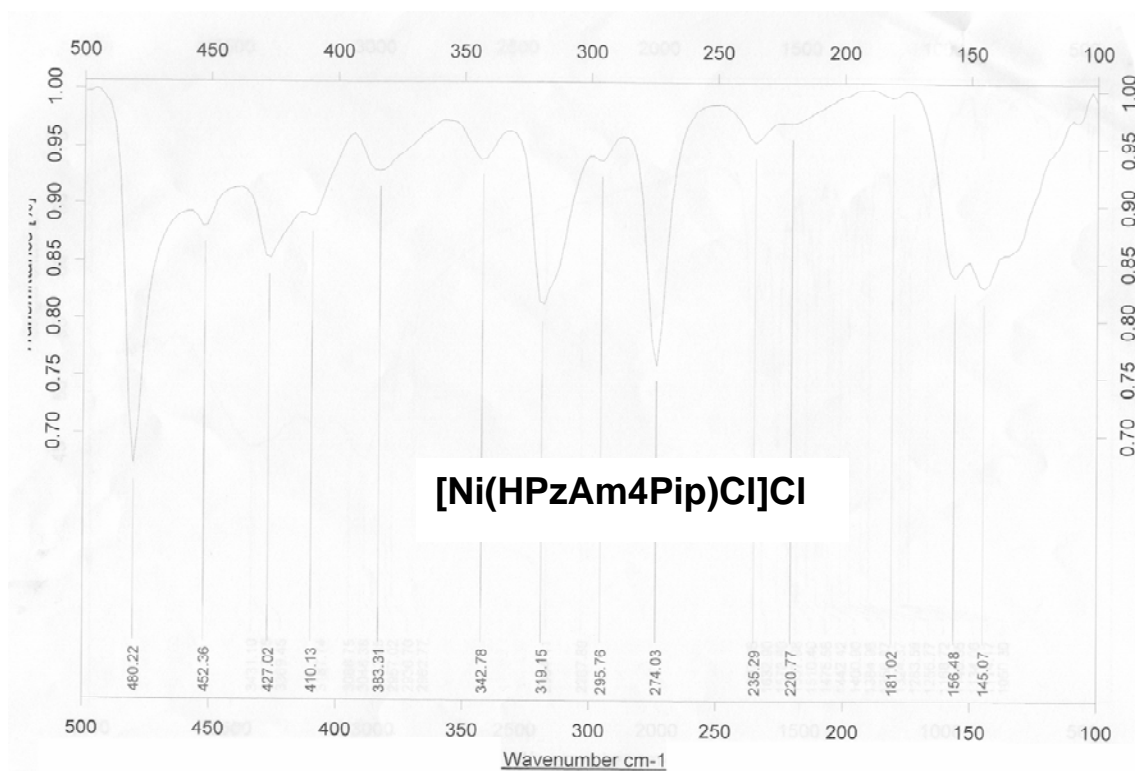
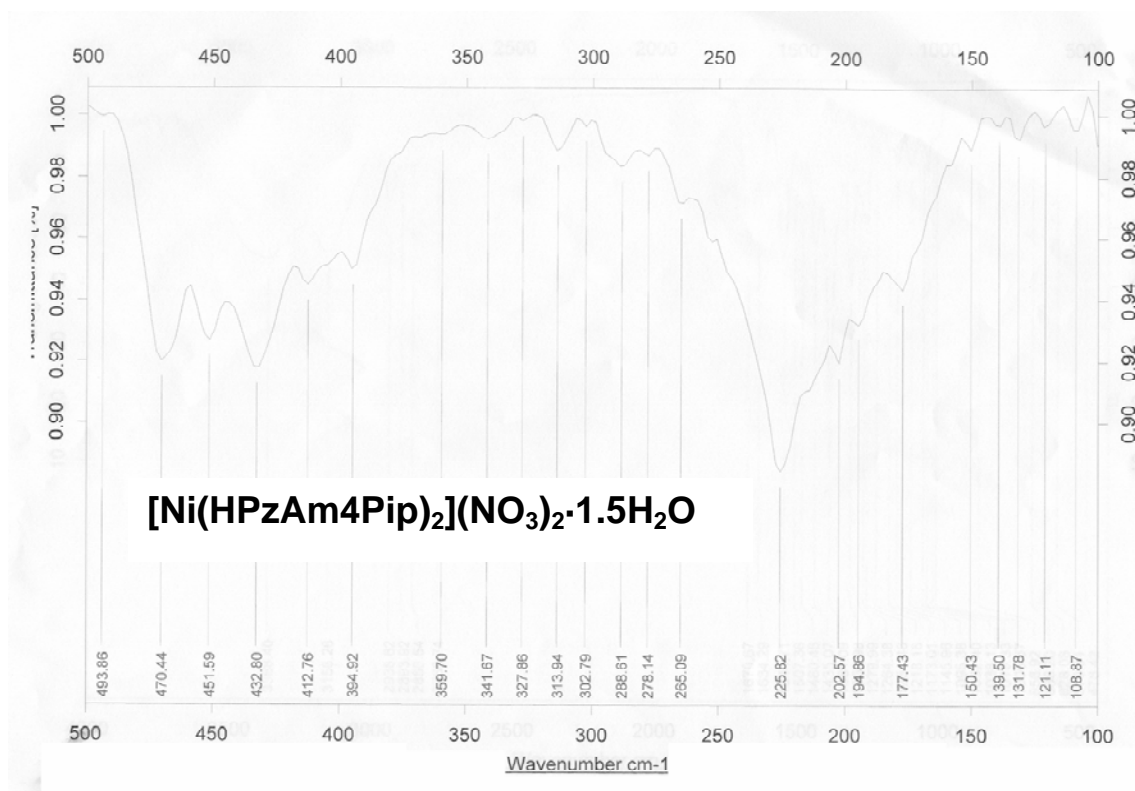


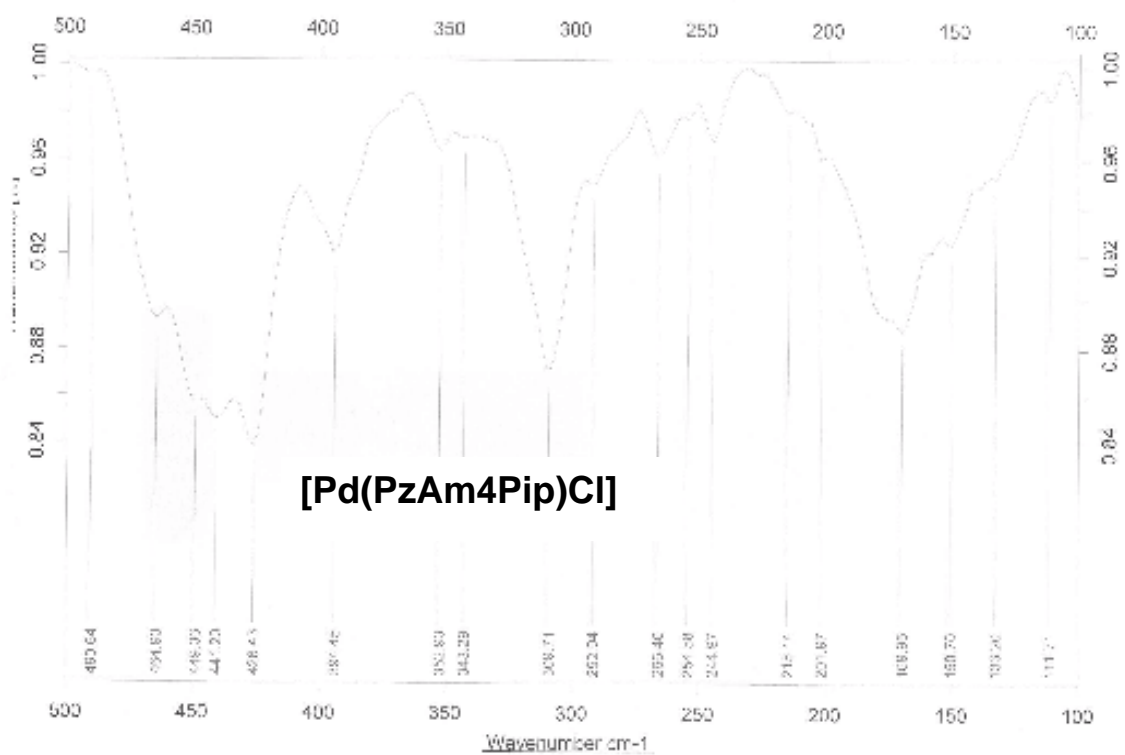
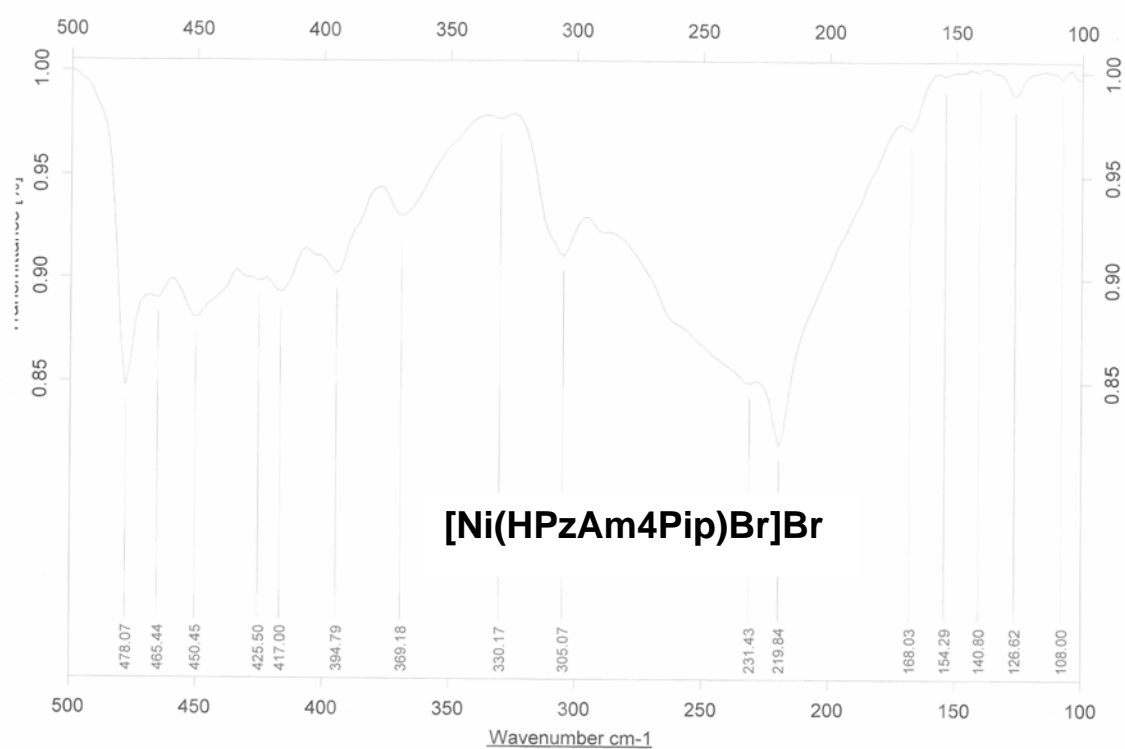


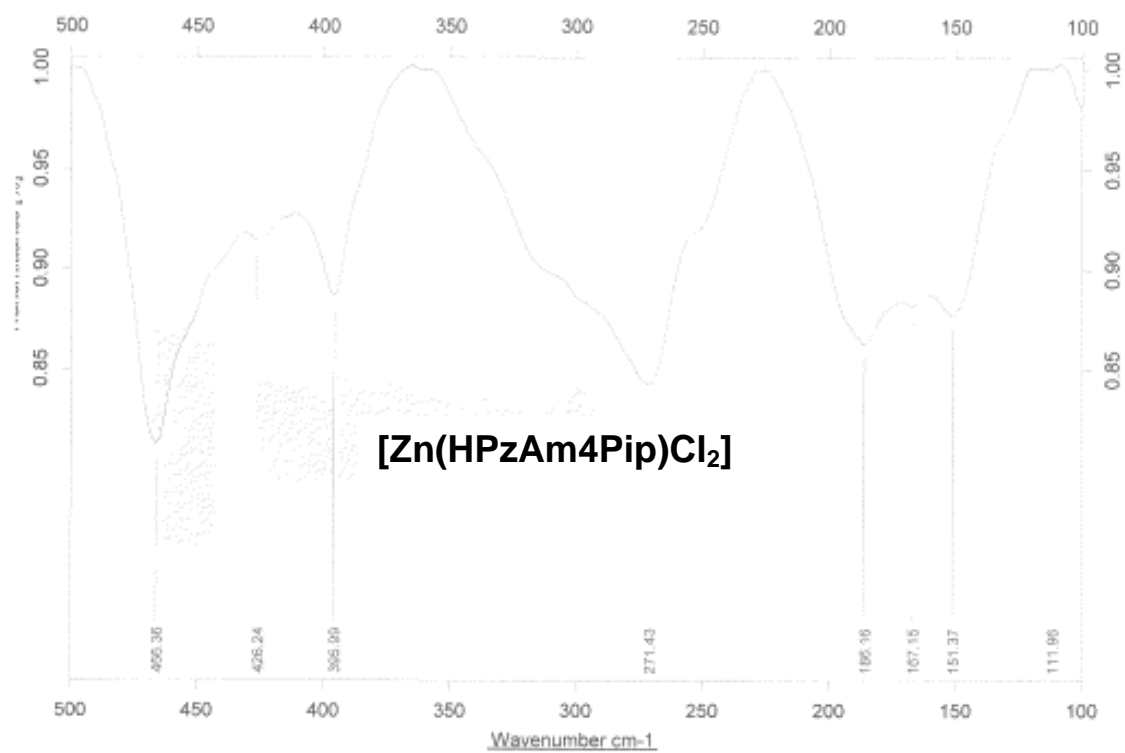
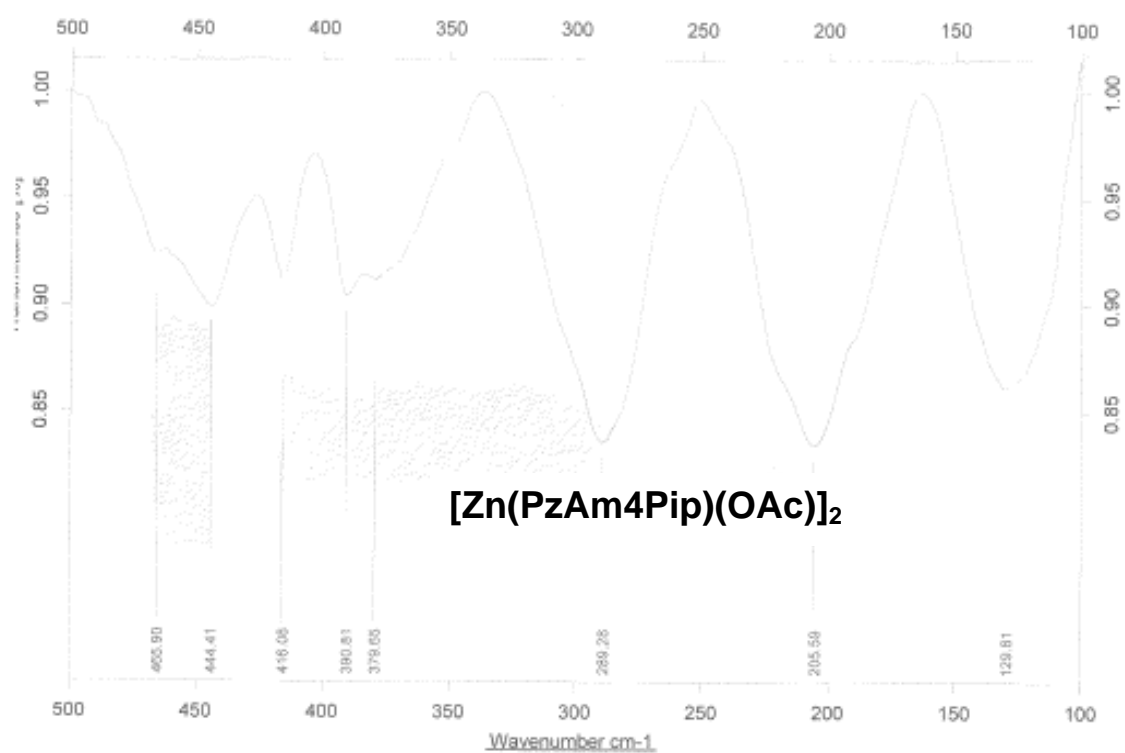


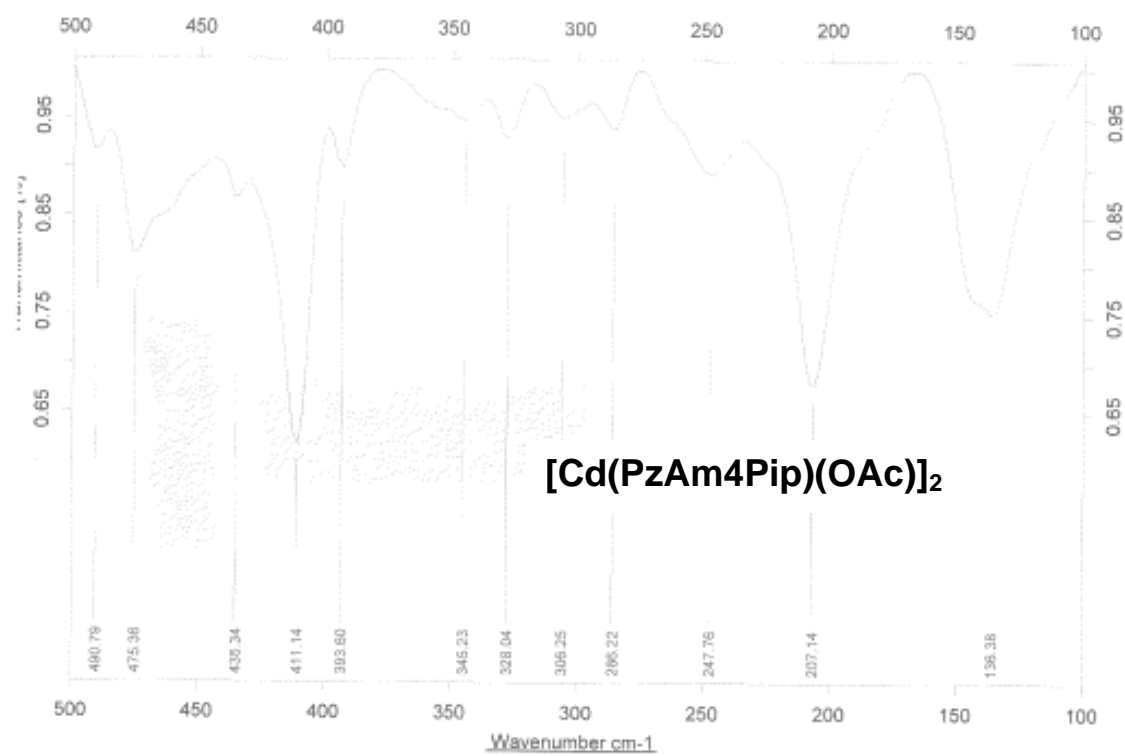
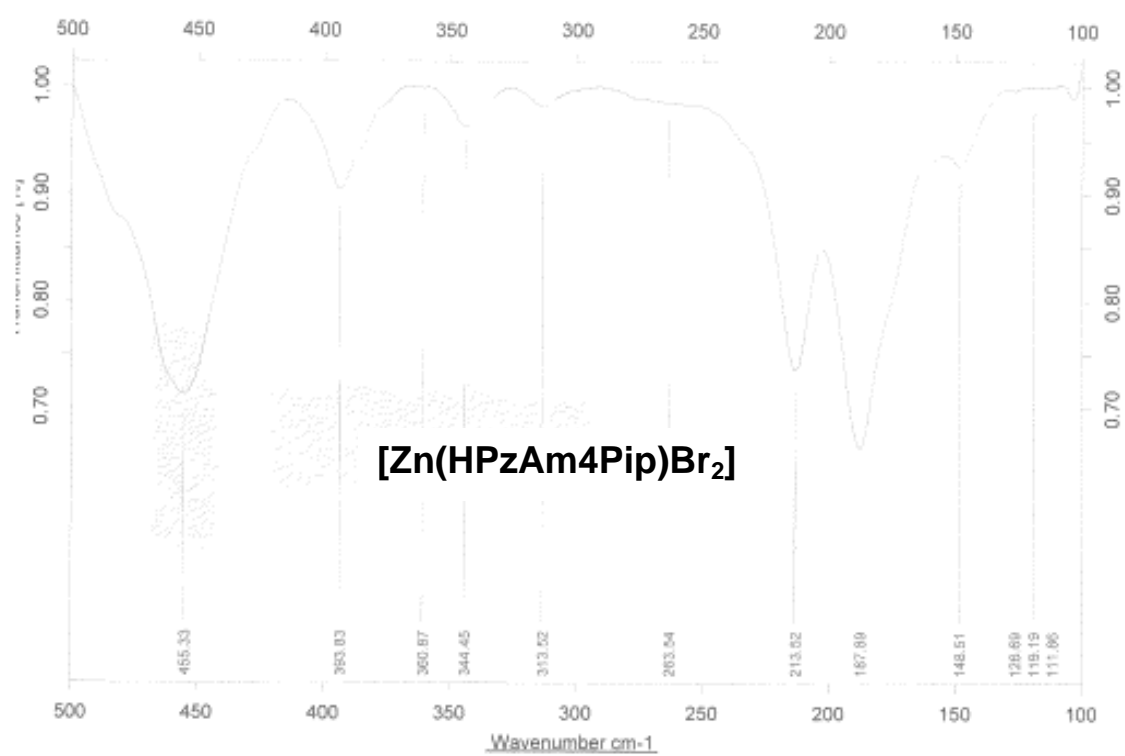


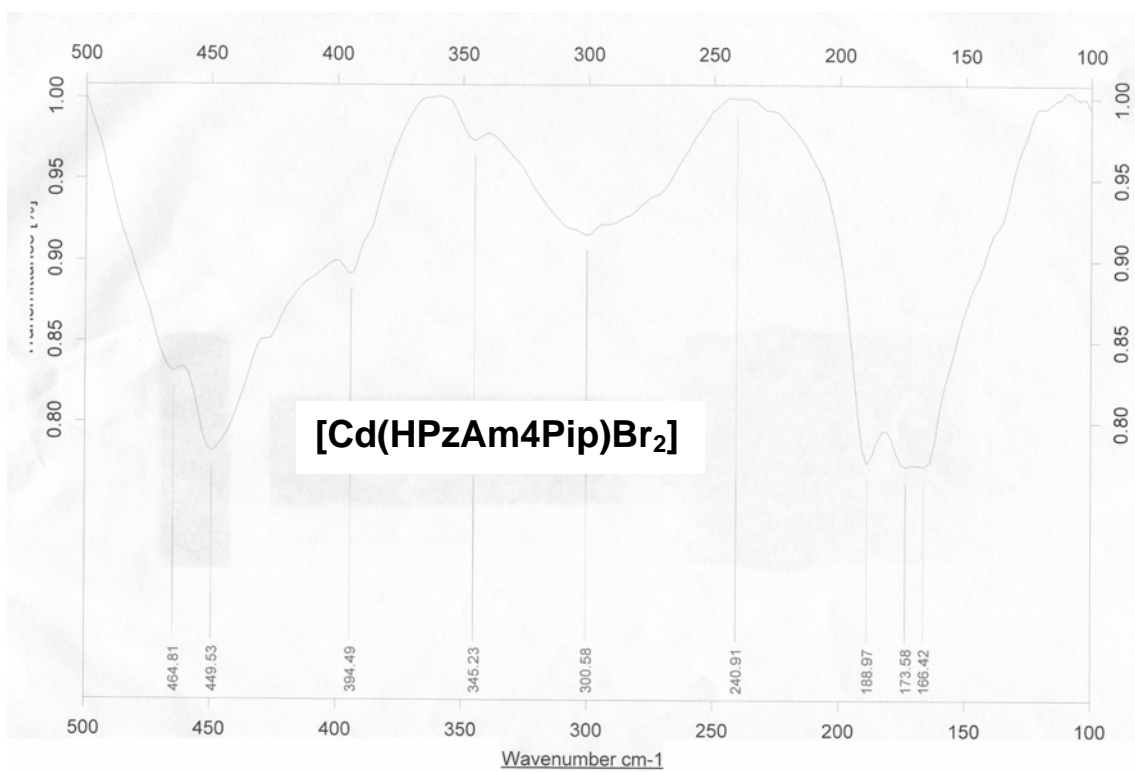
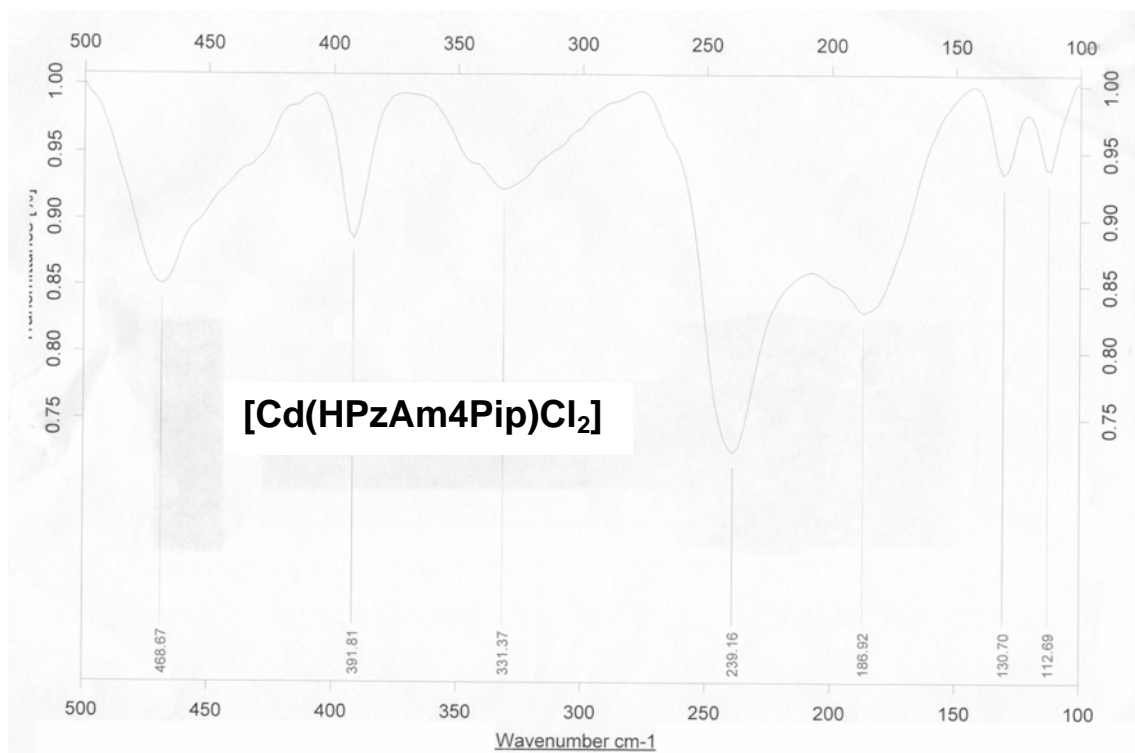


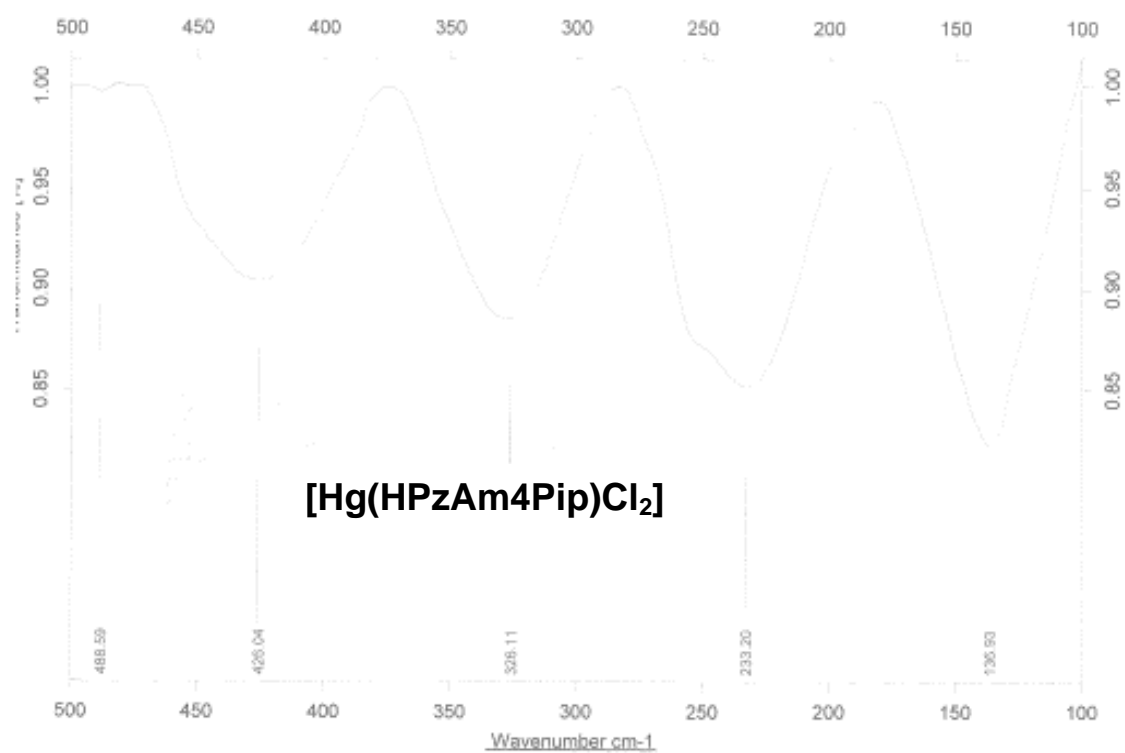
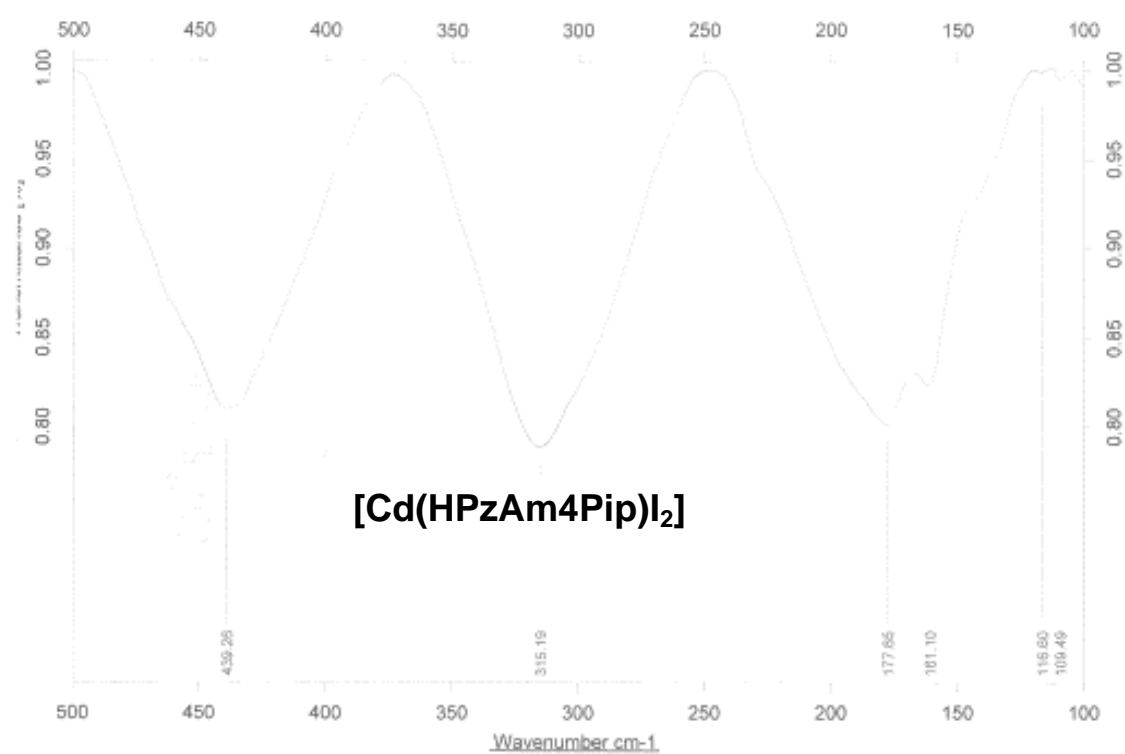


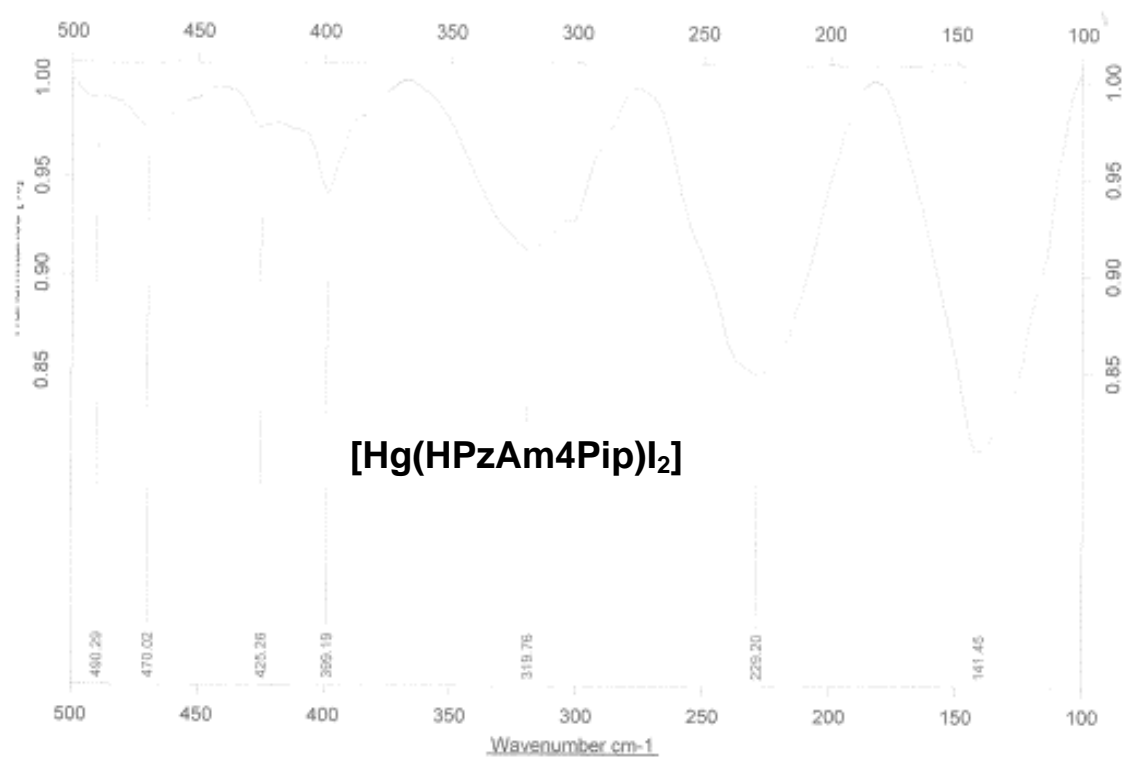
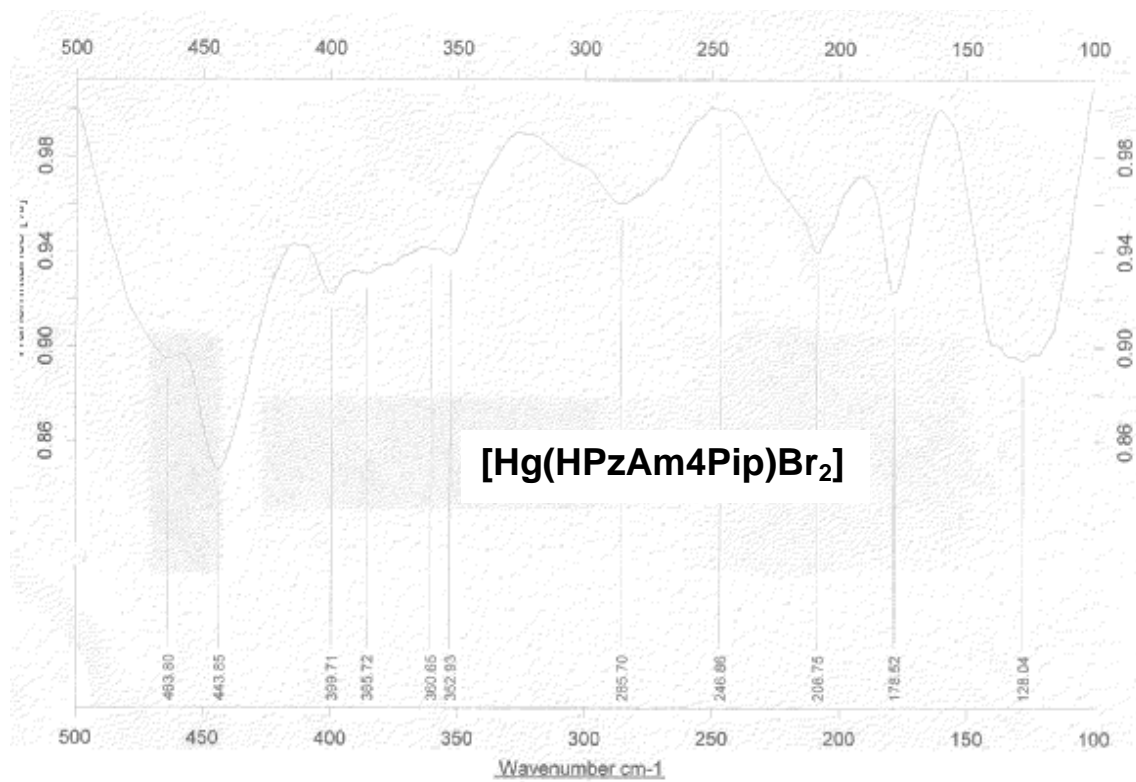


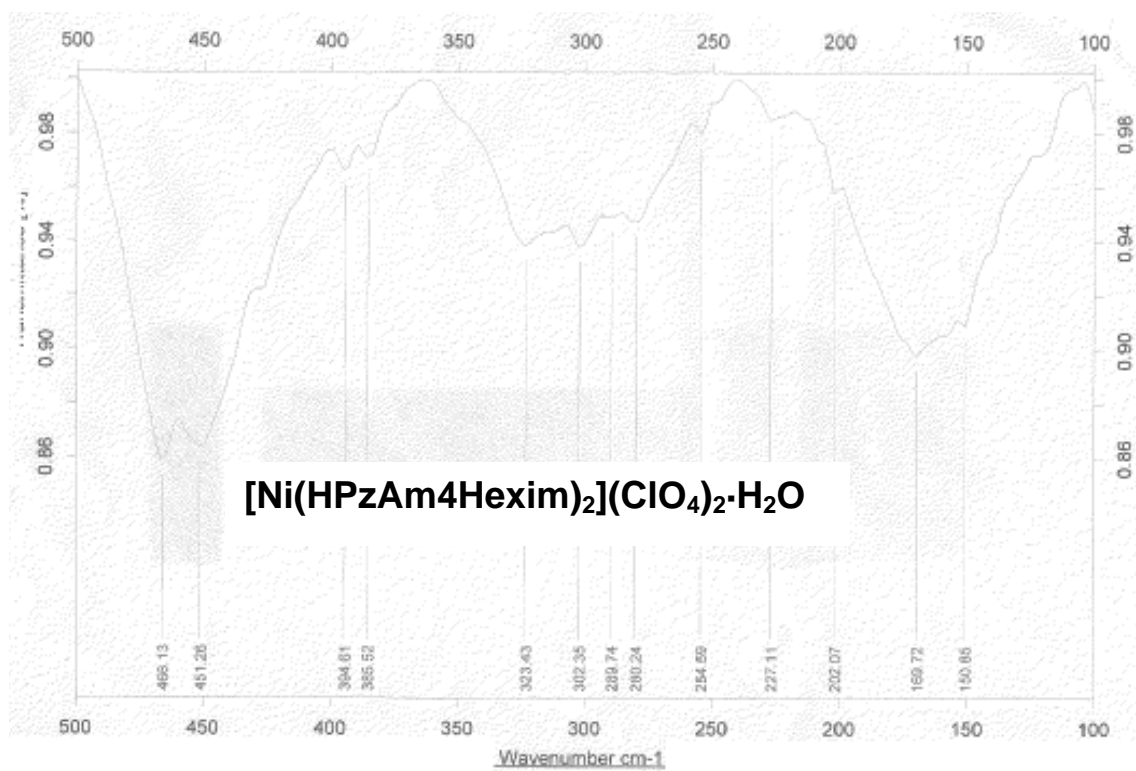
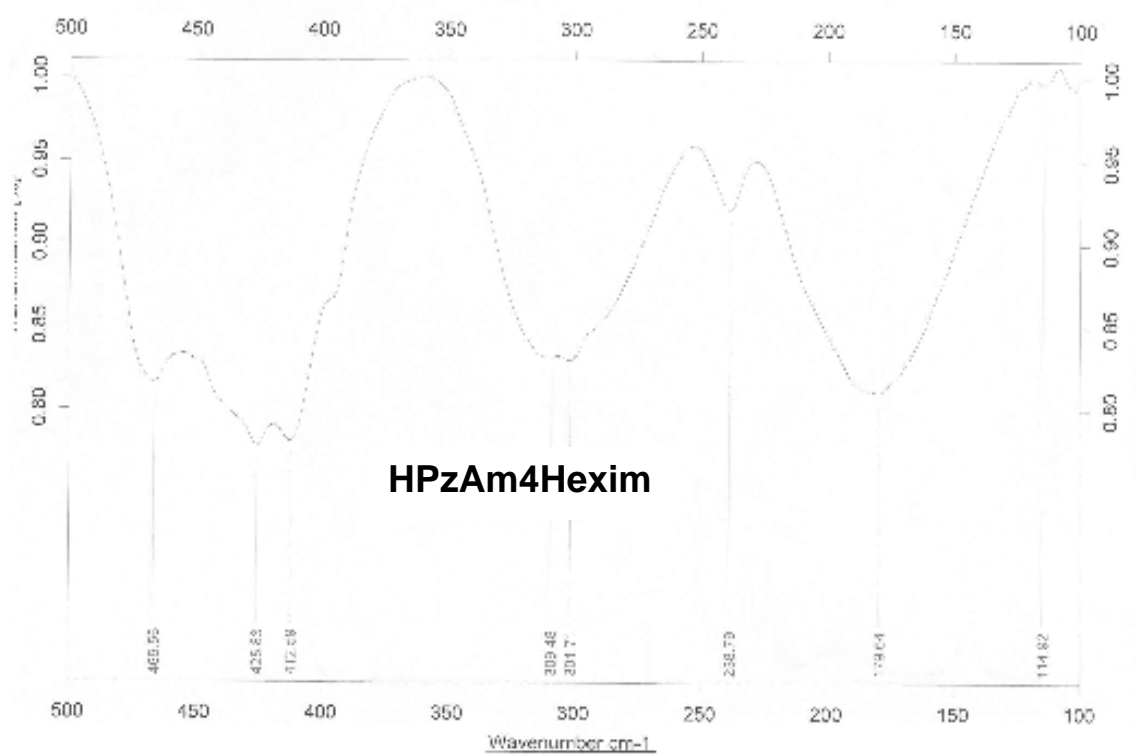


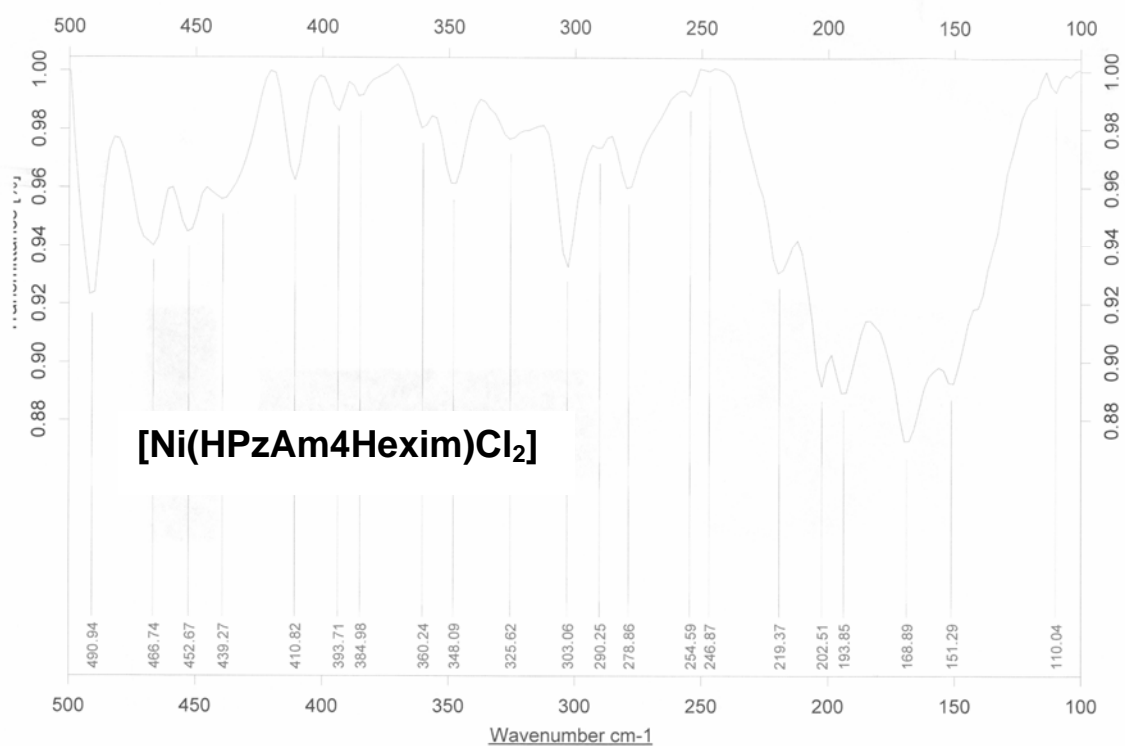
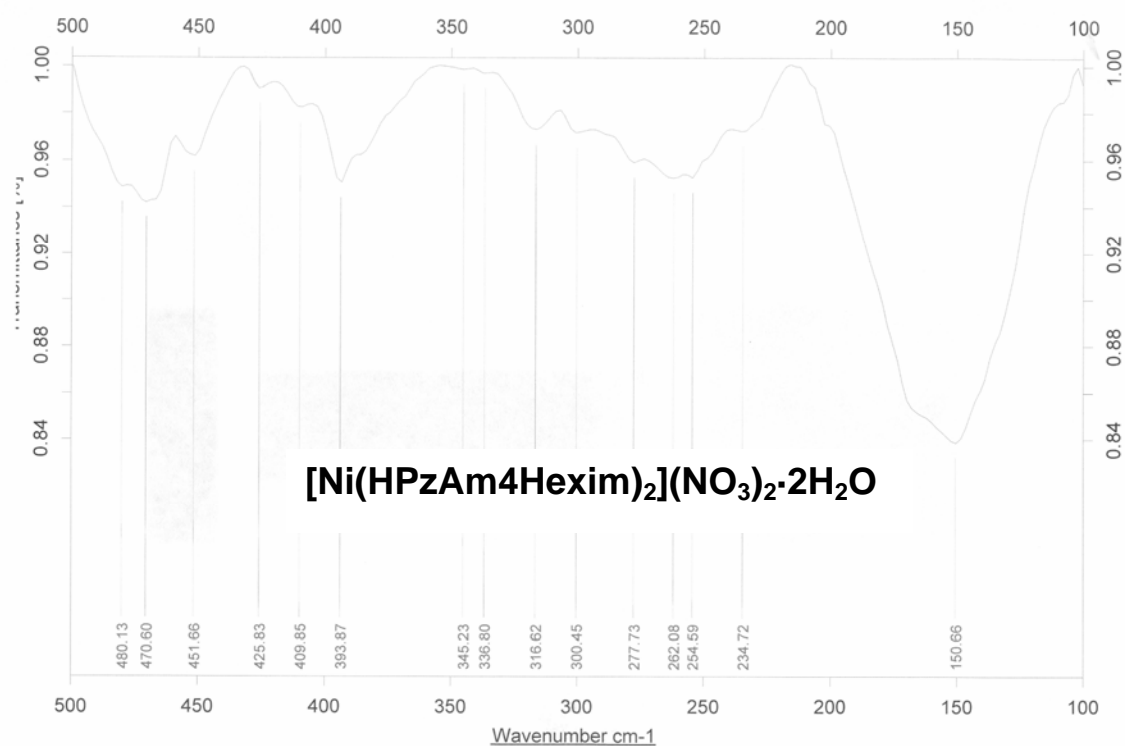


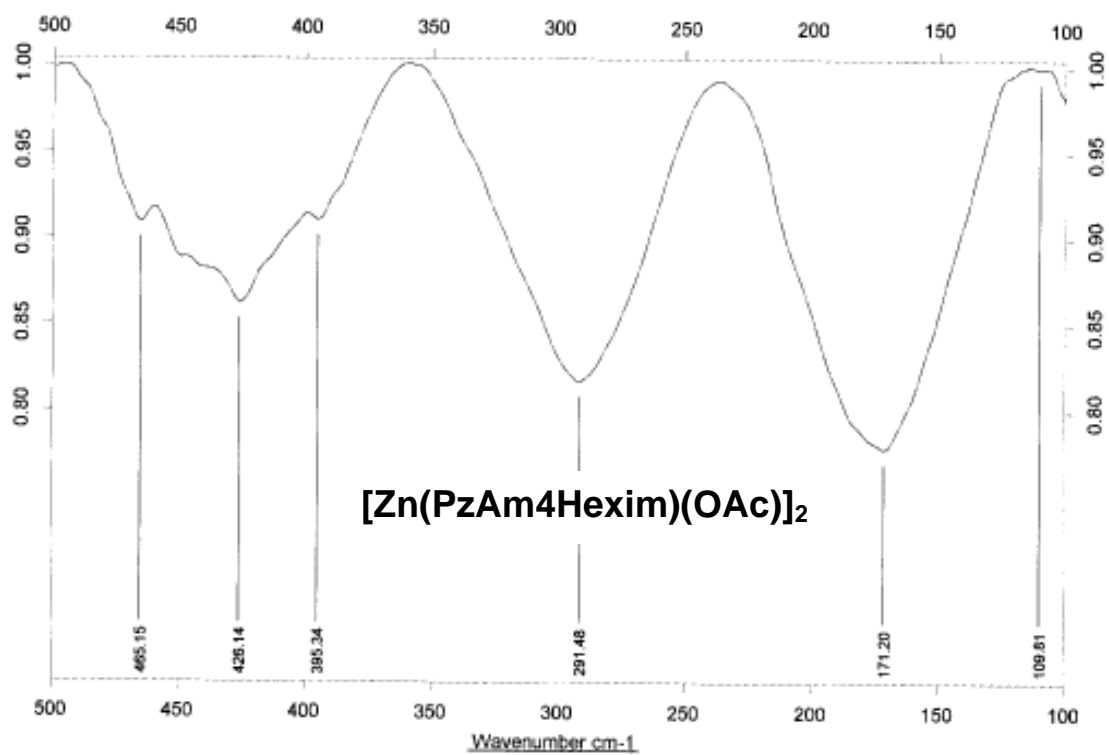
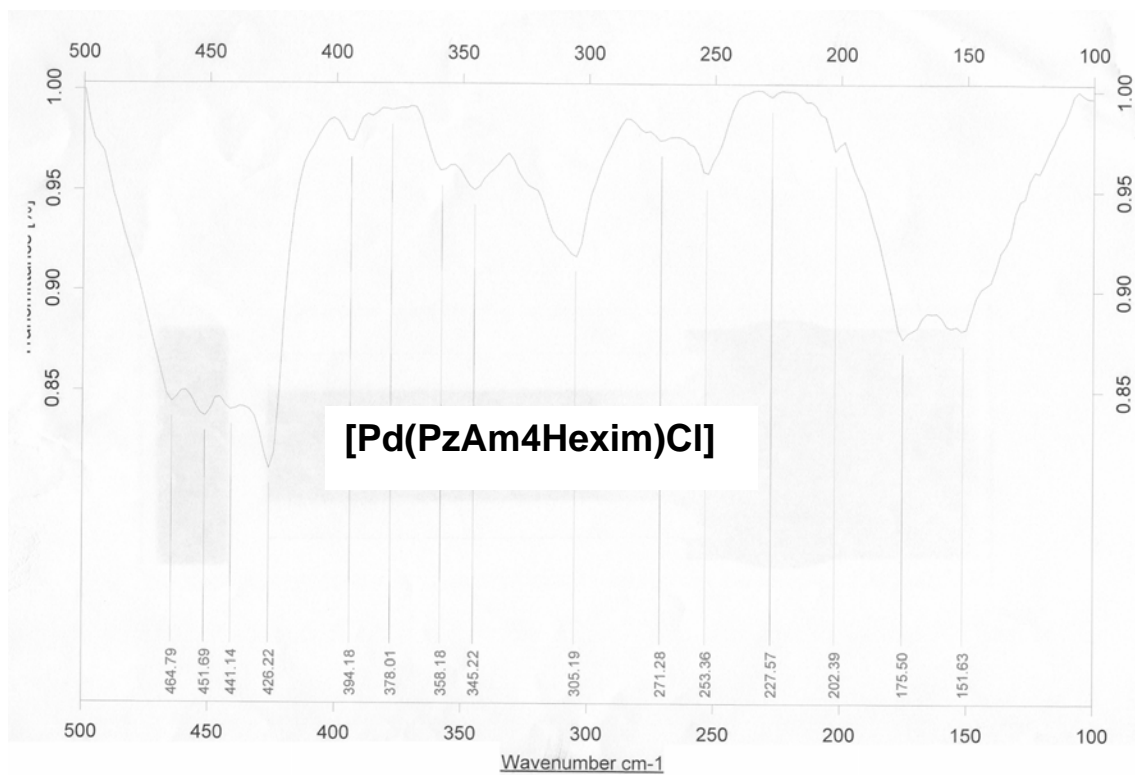


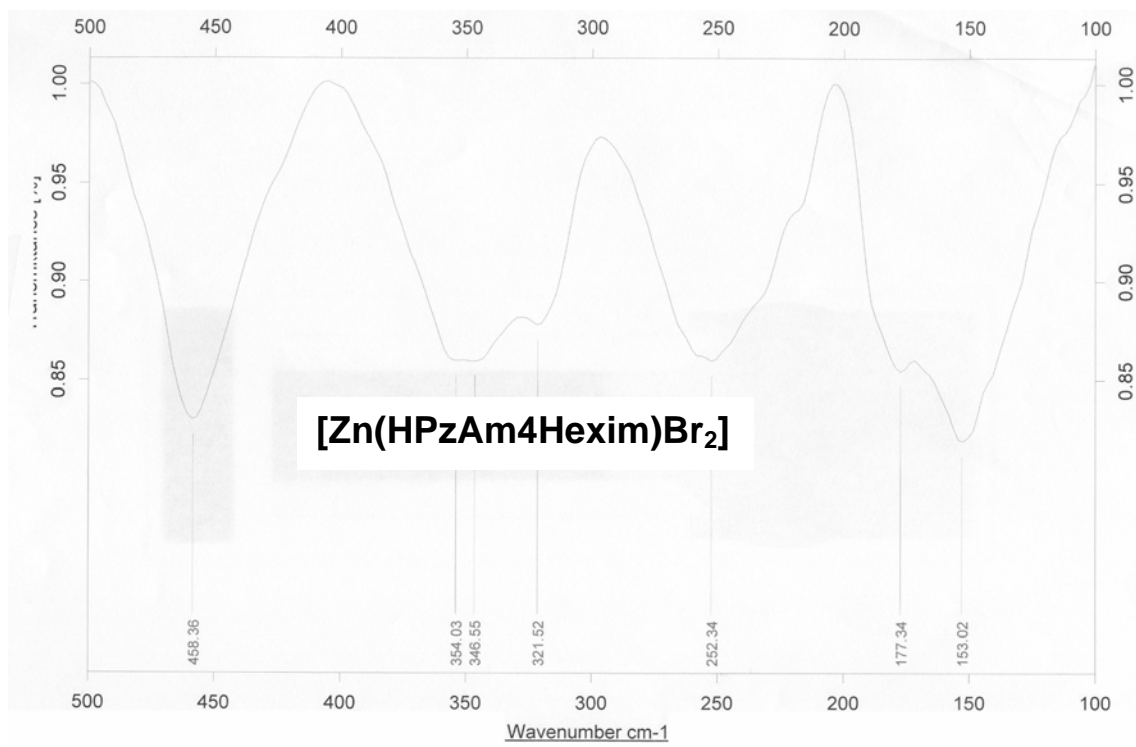
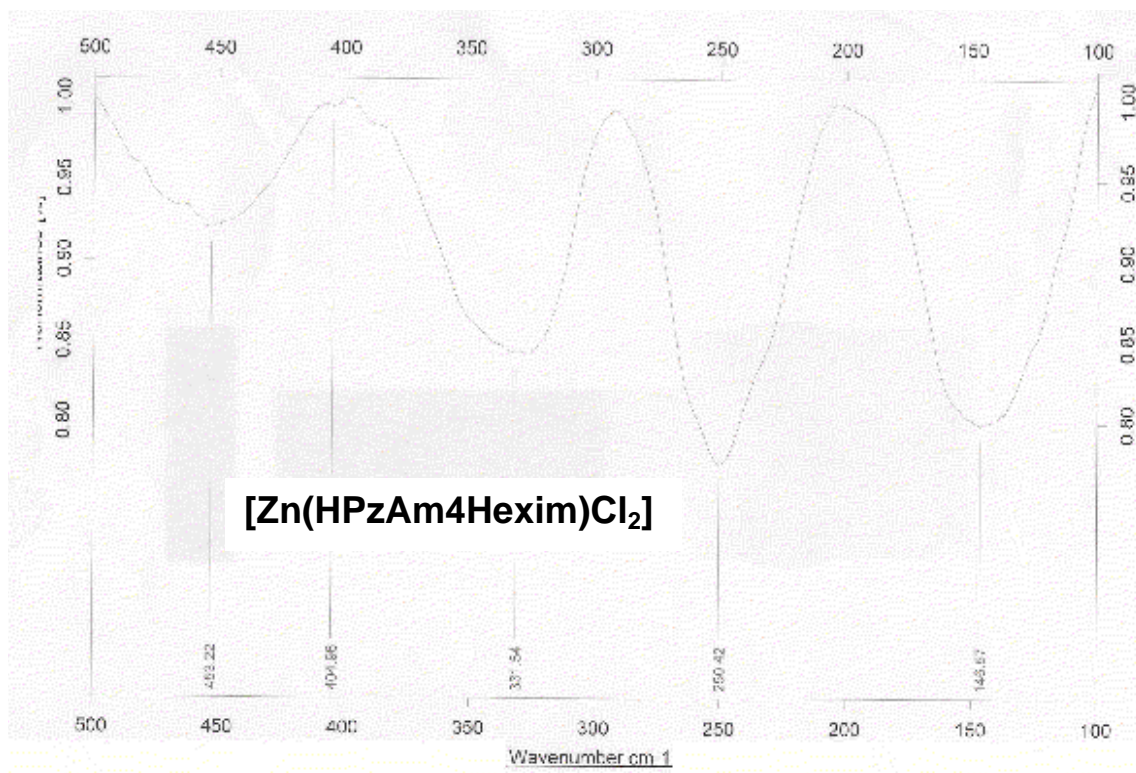


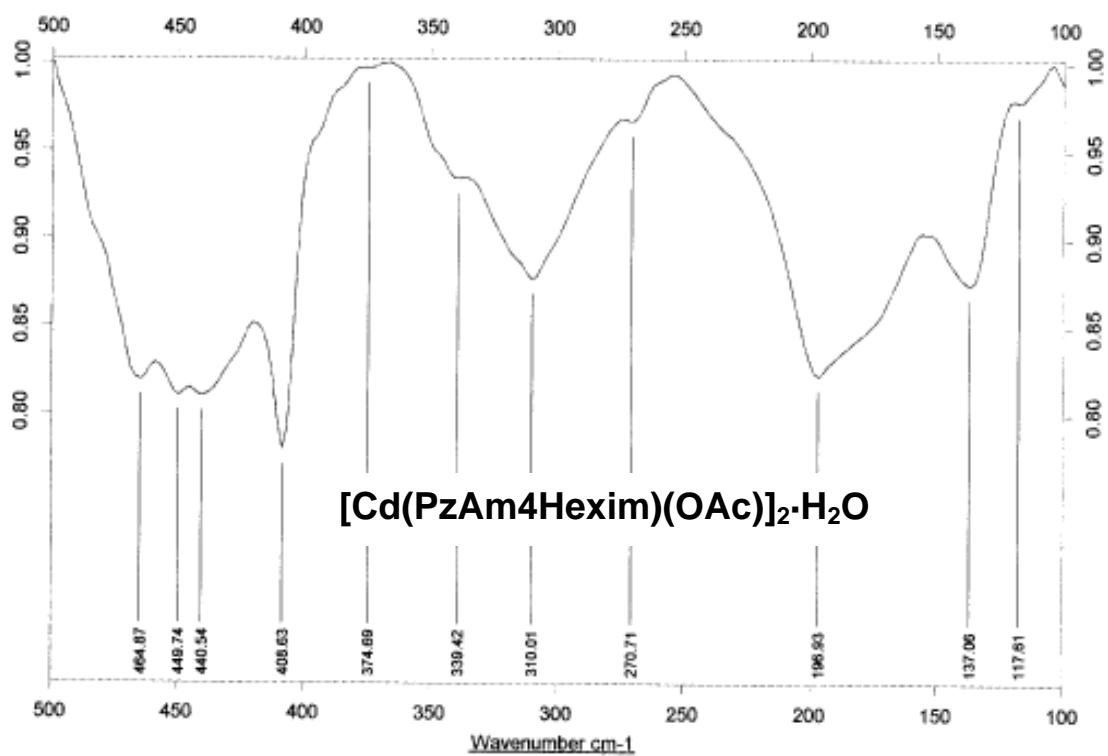
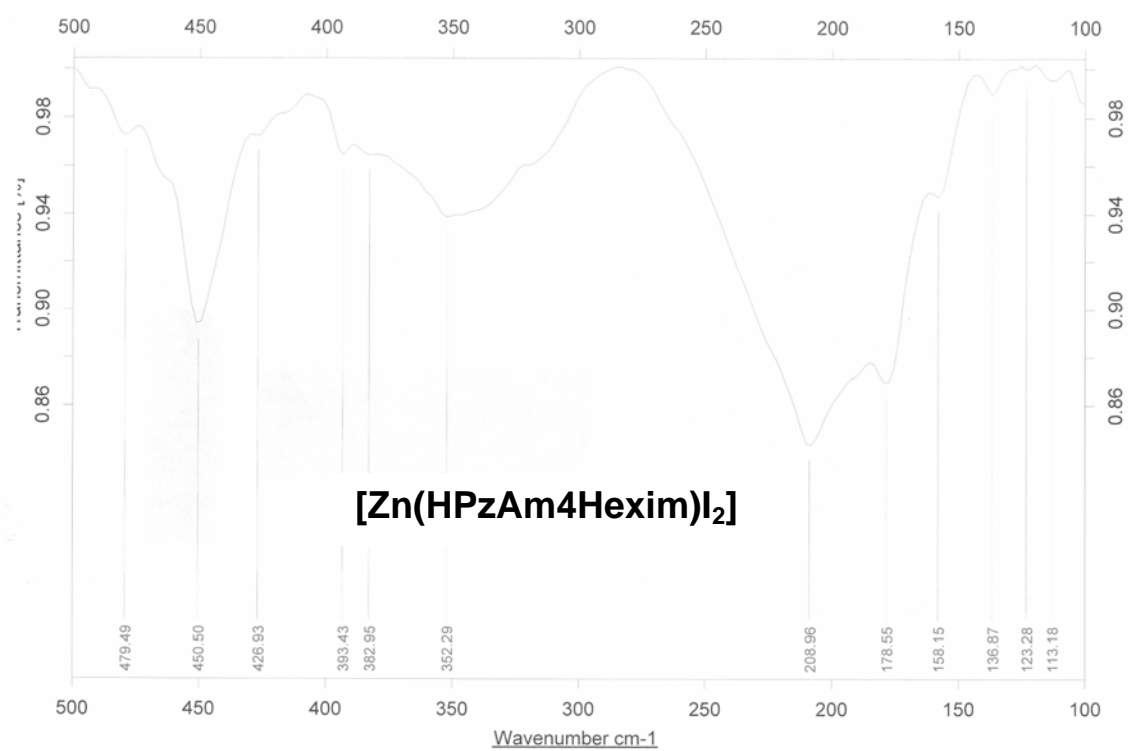


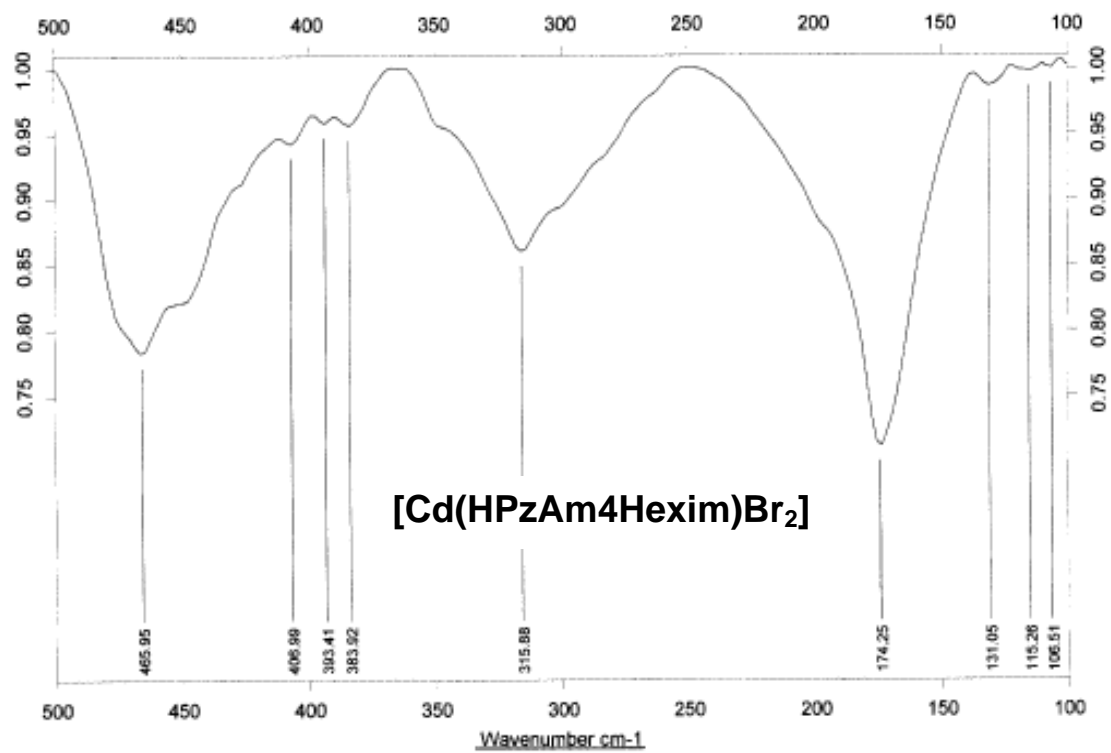
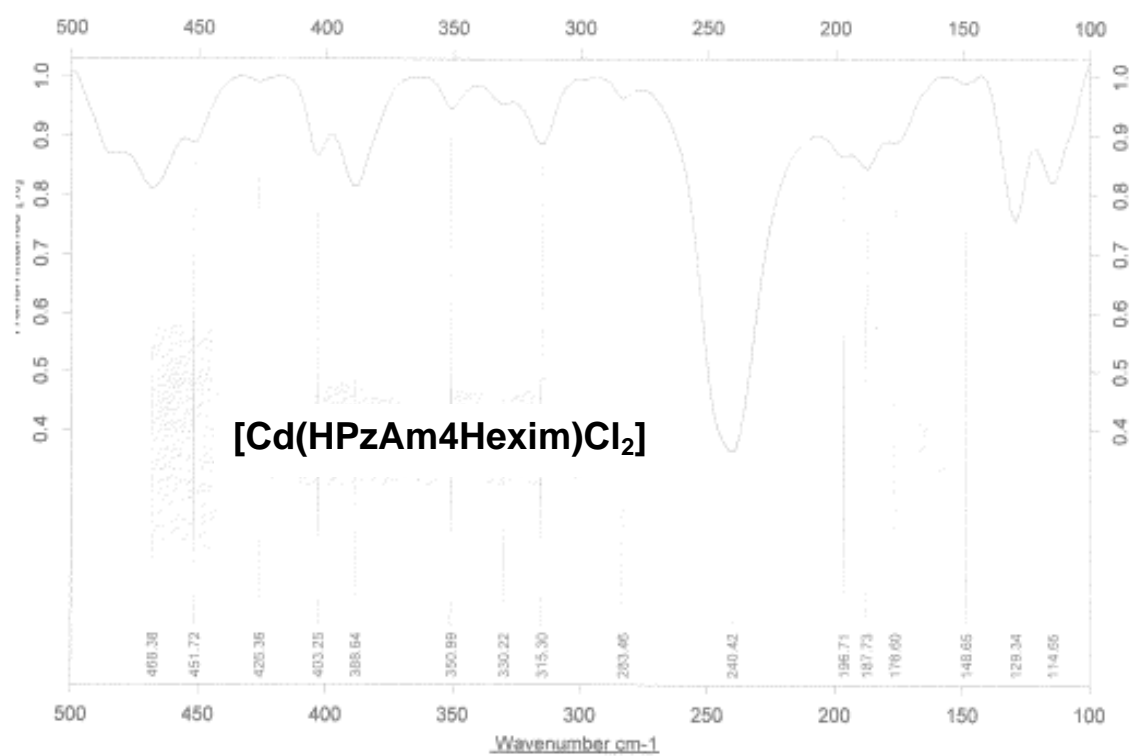


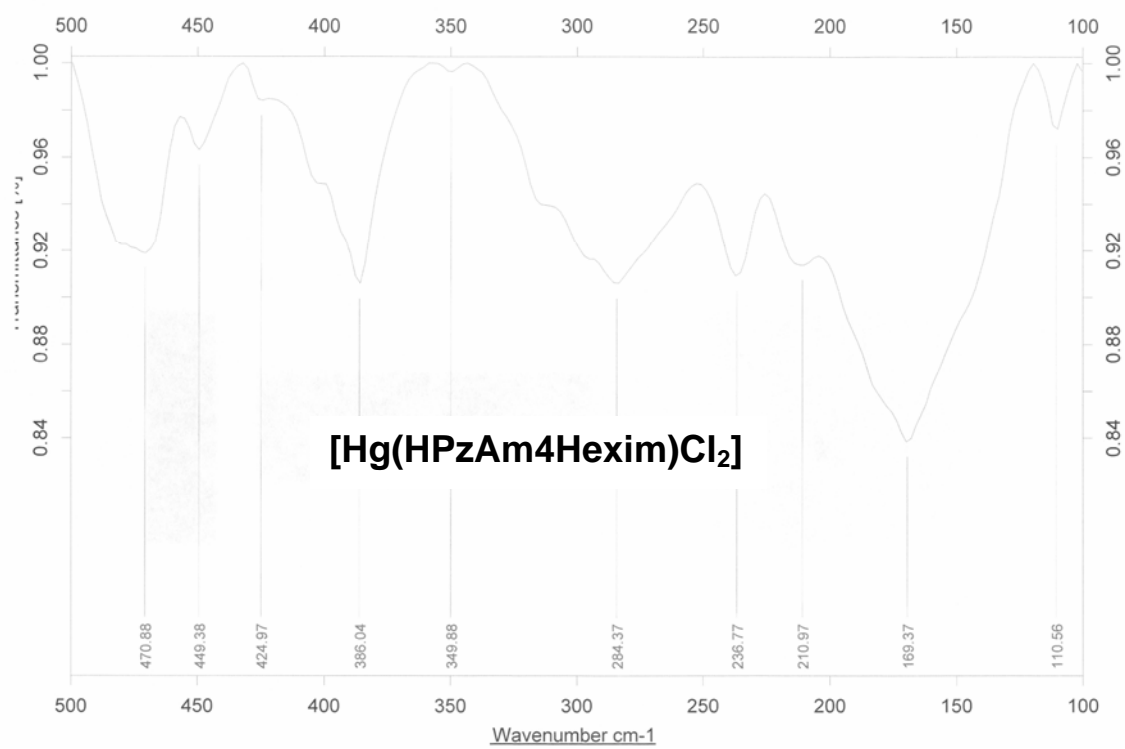
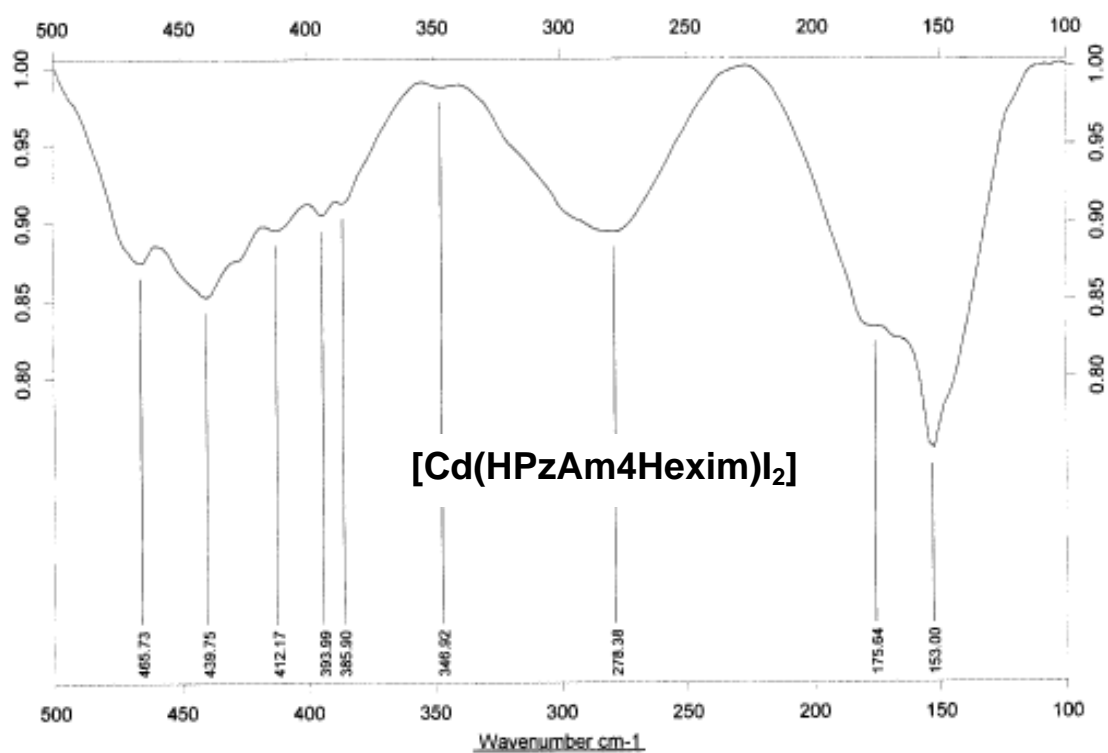


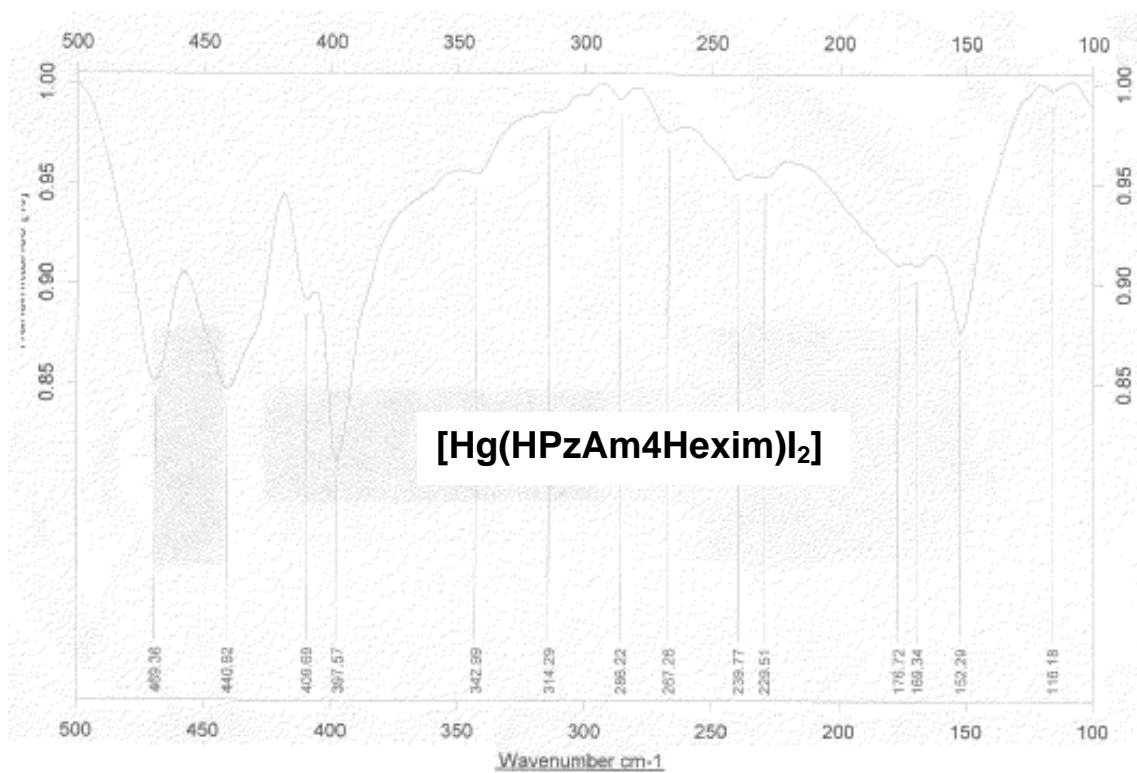
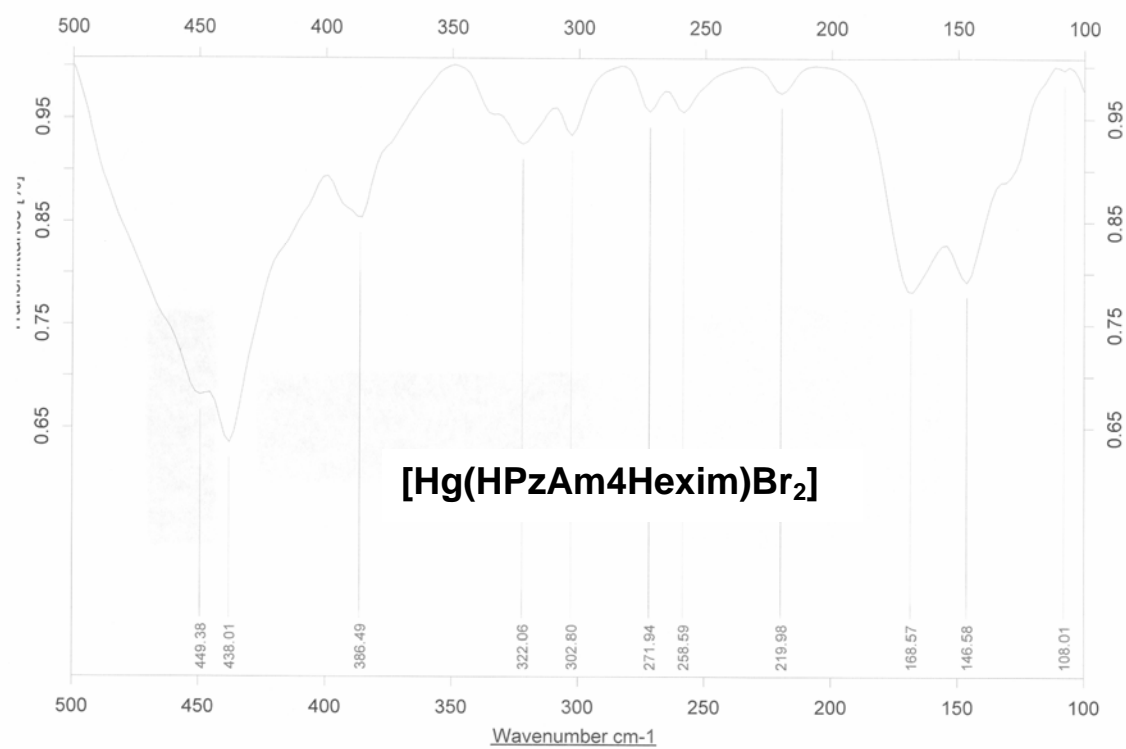




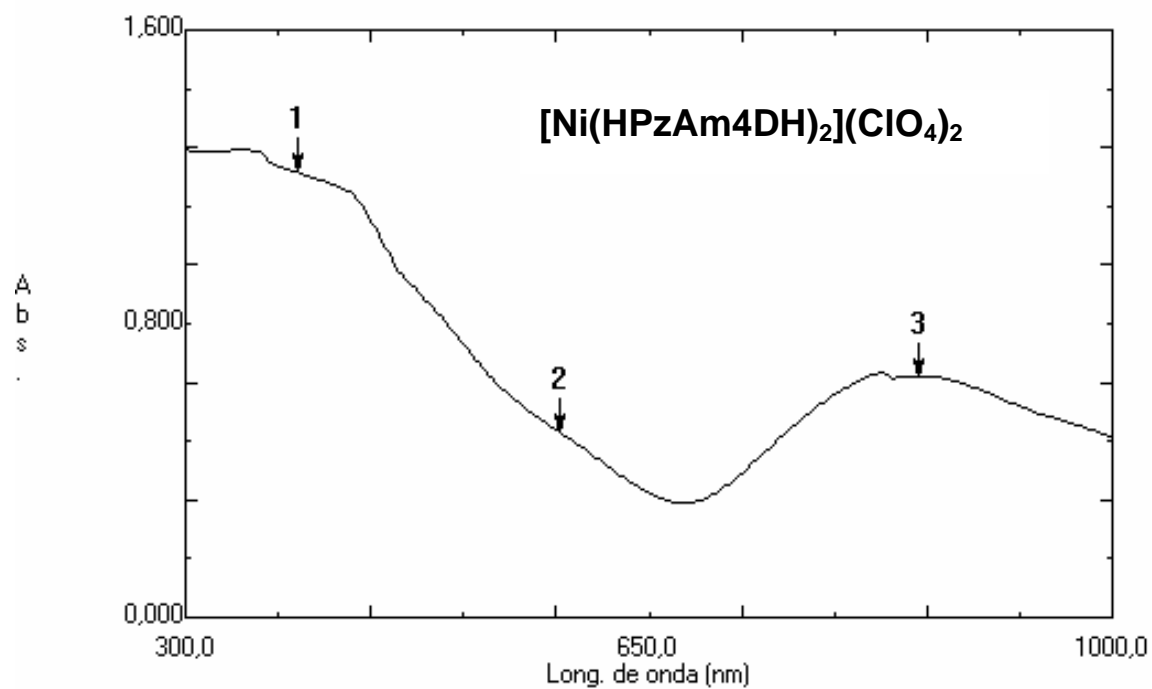
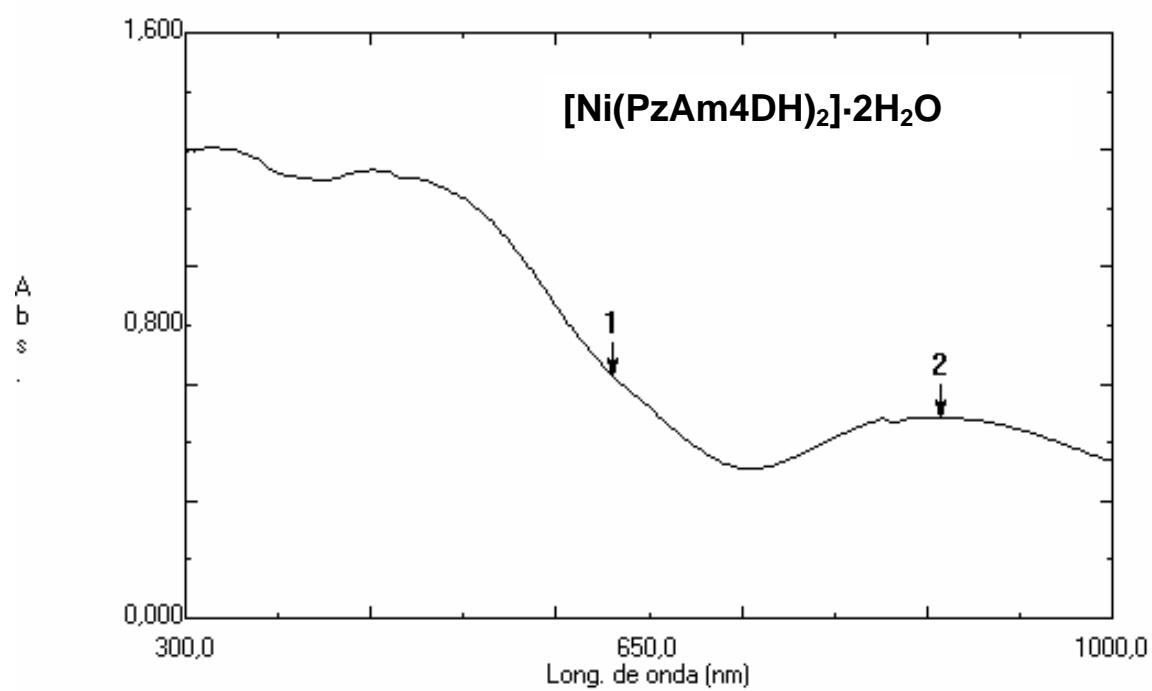


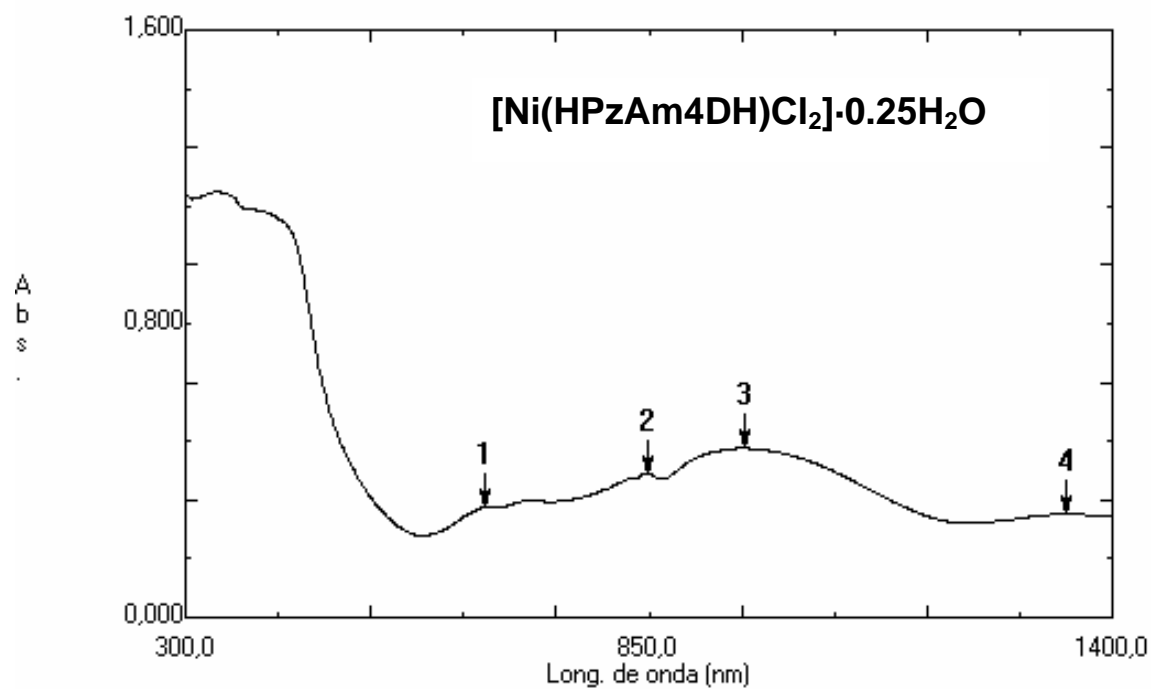
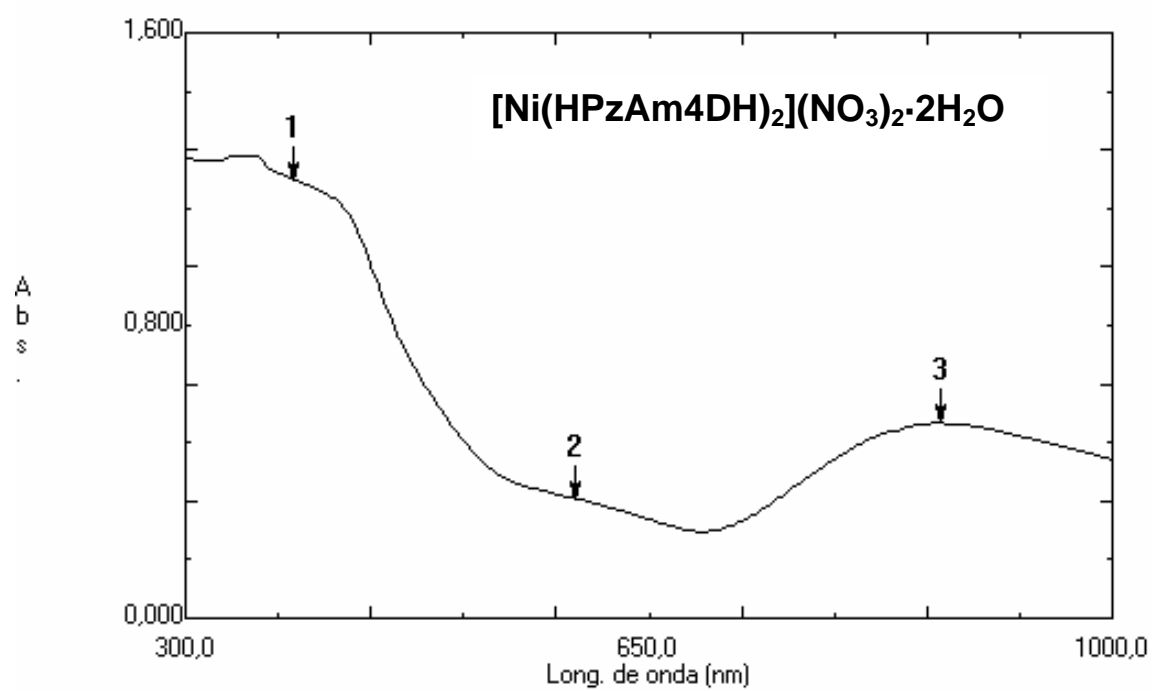


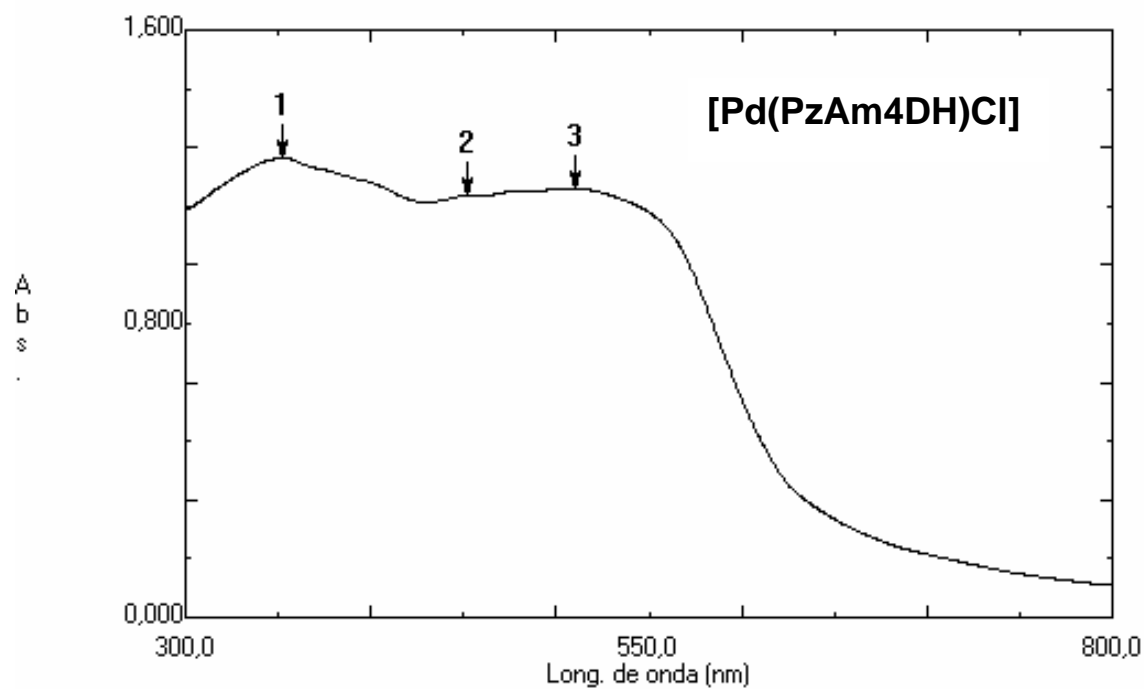
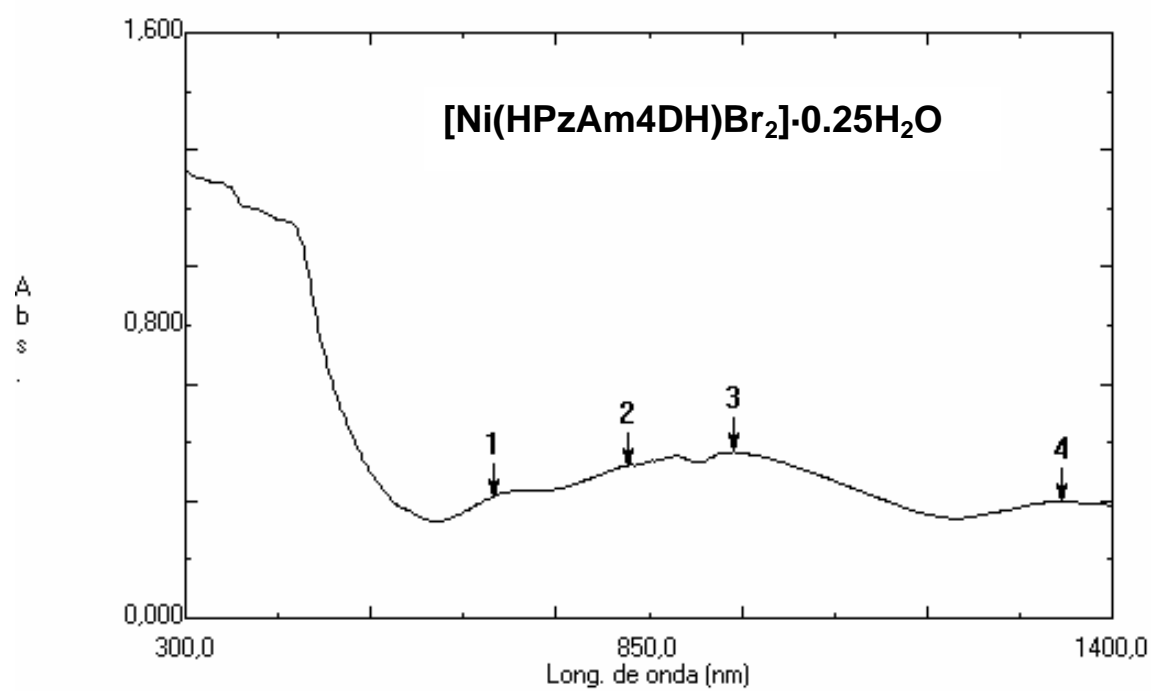


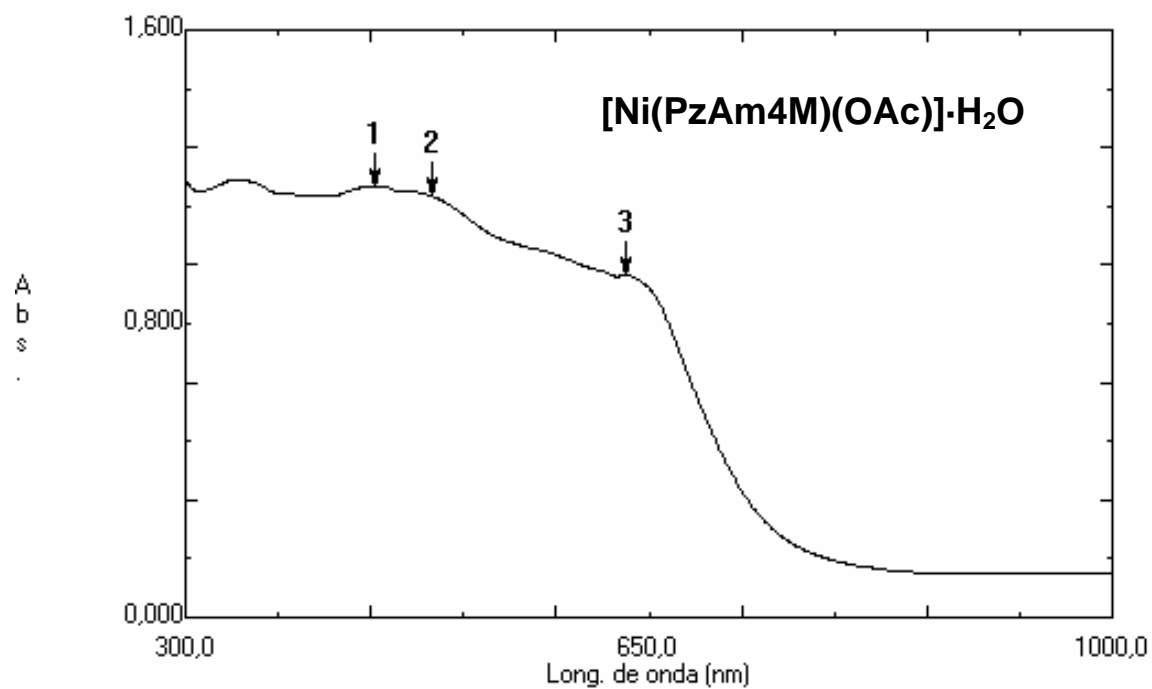
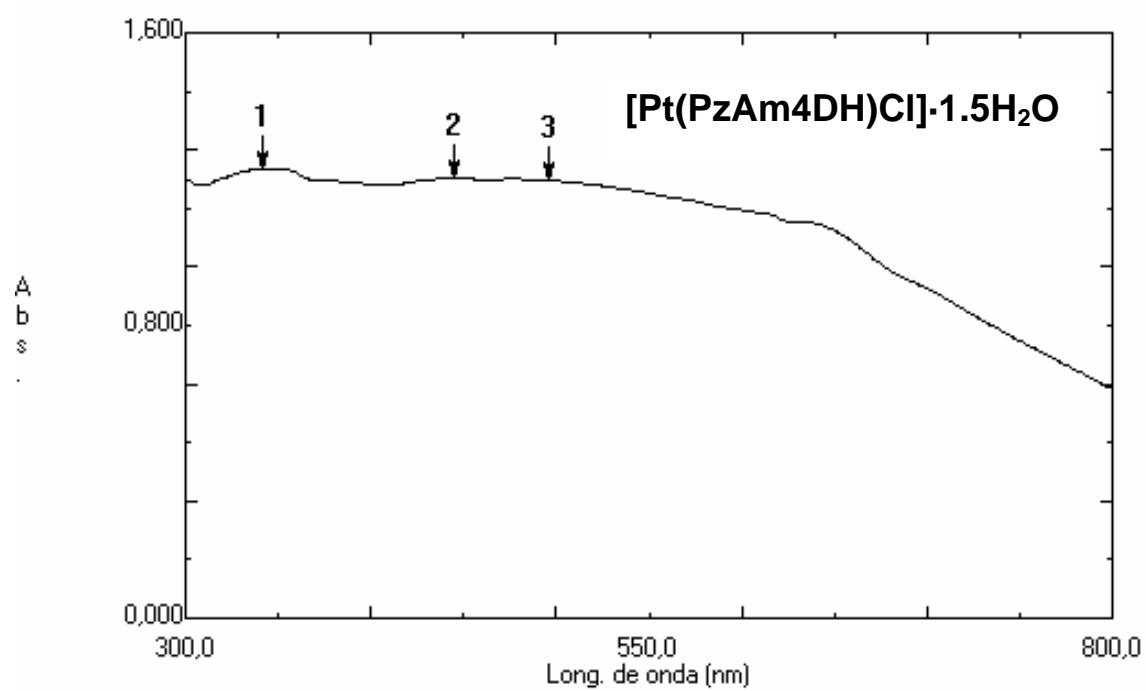


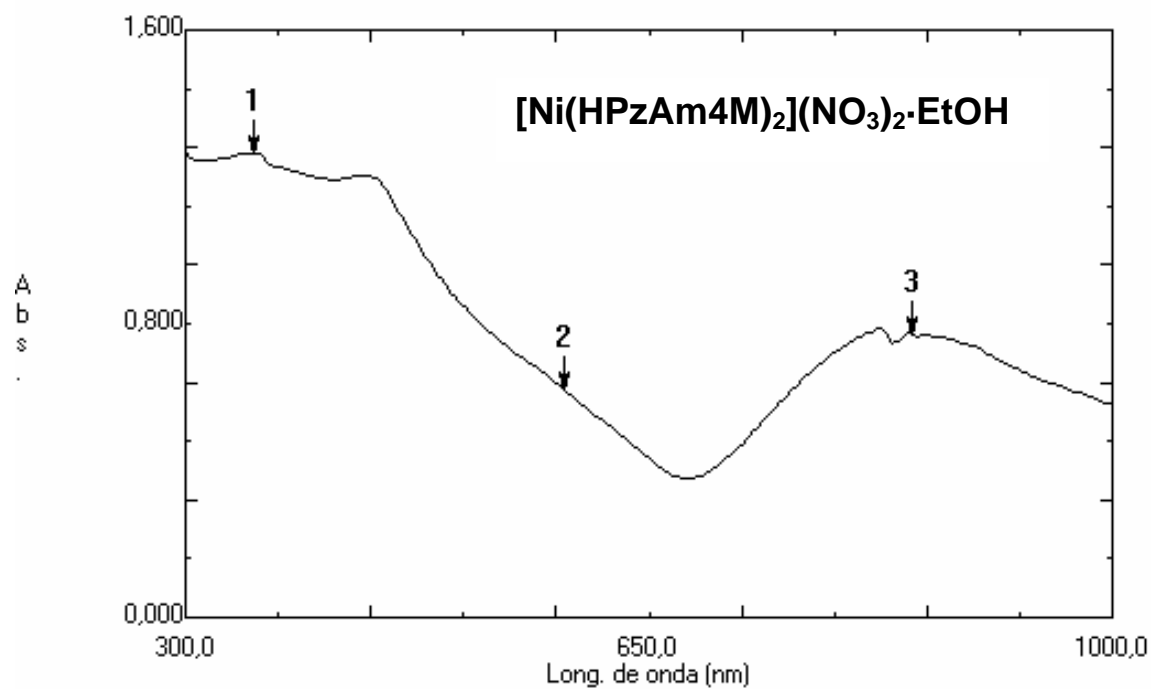
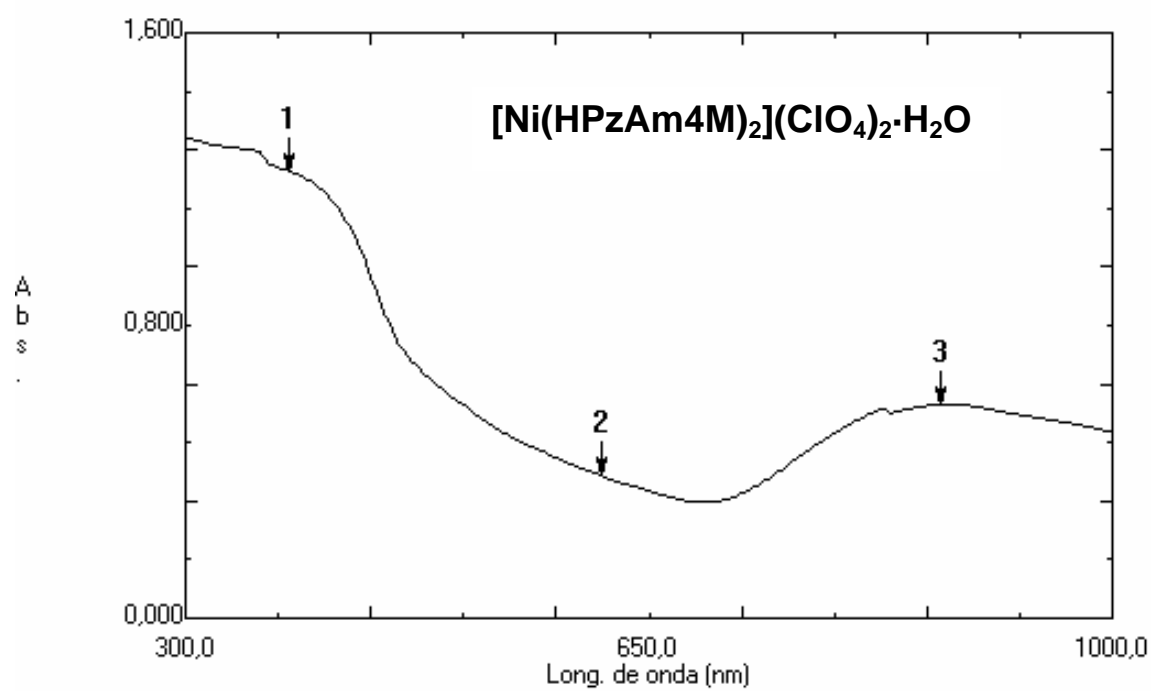
Espectros electrónicos

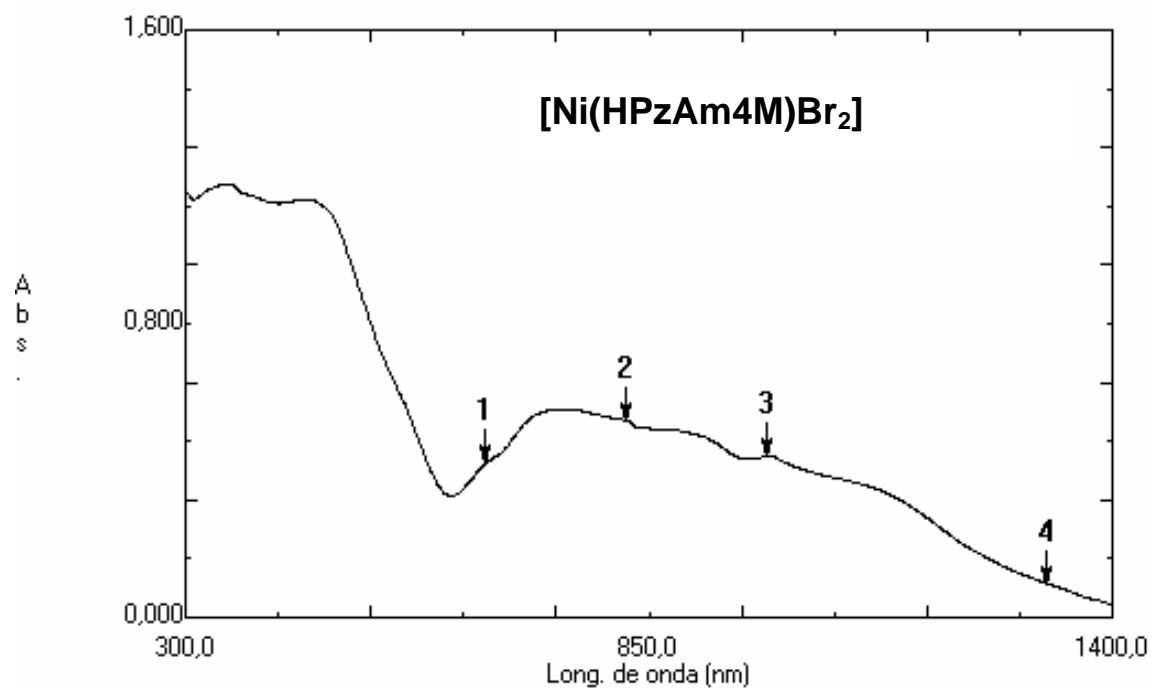
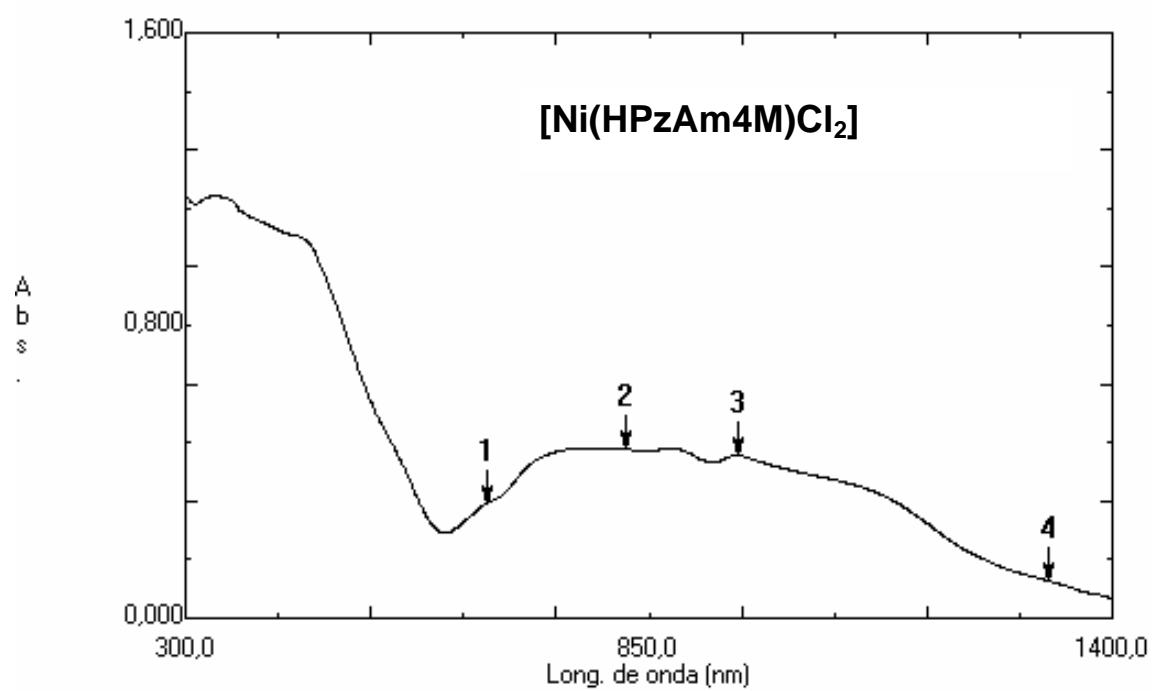


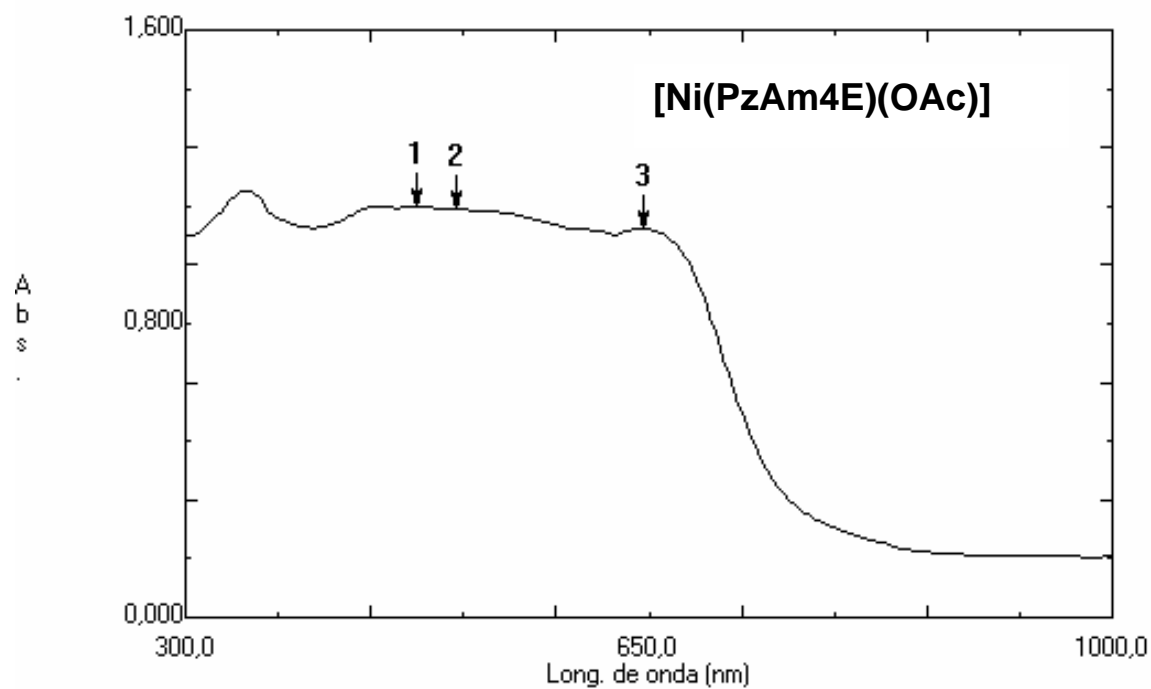
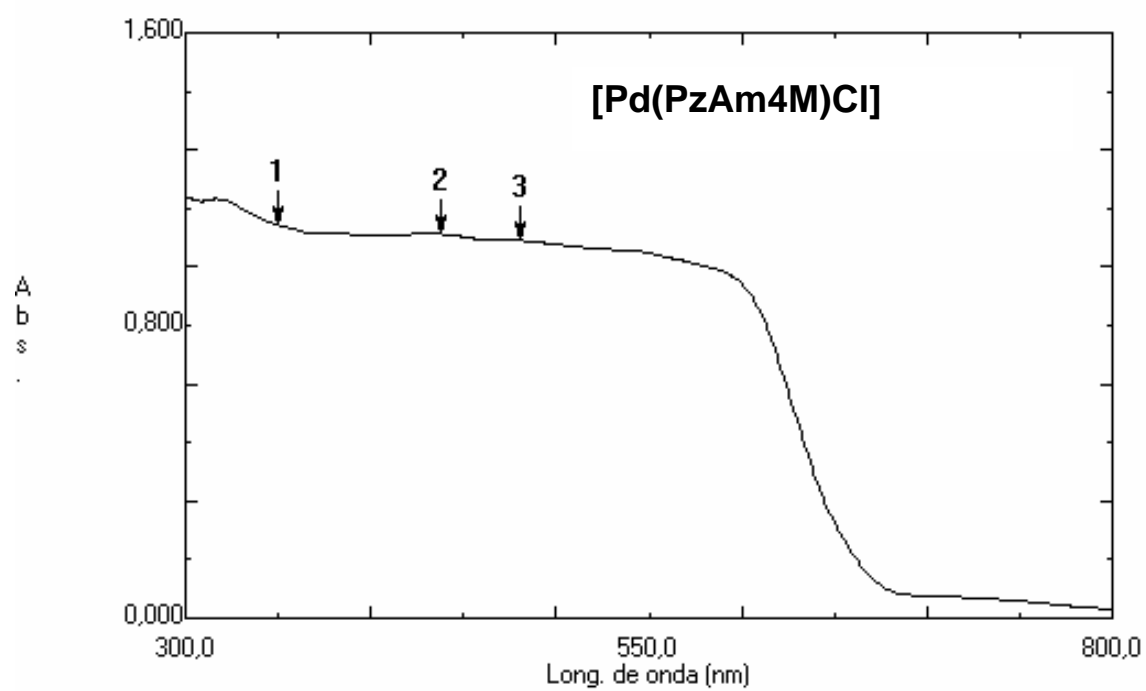


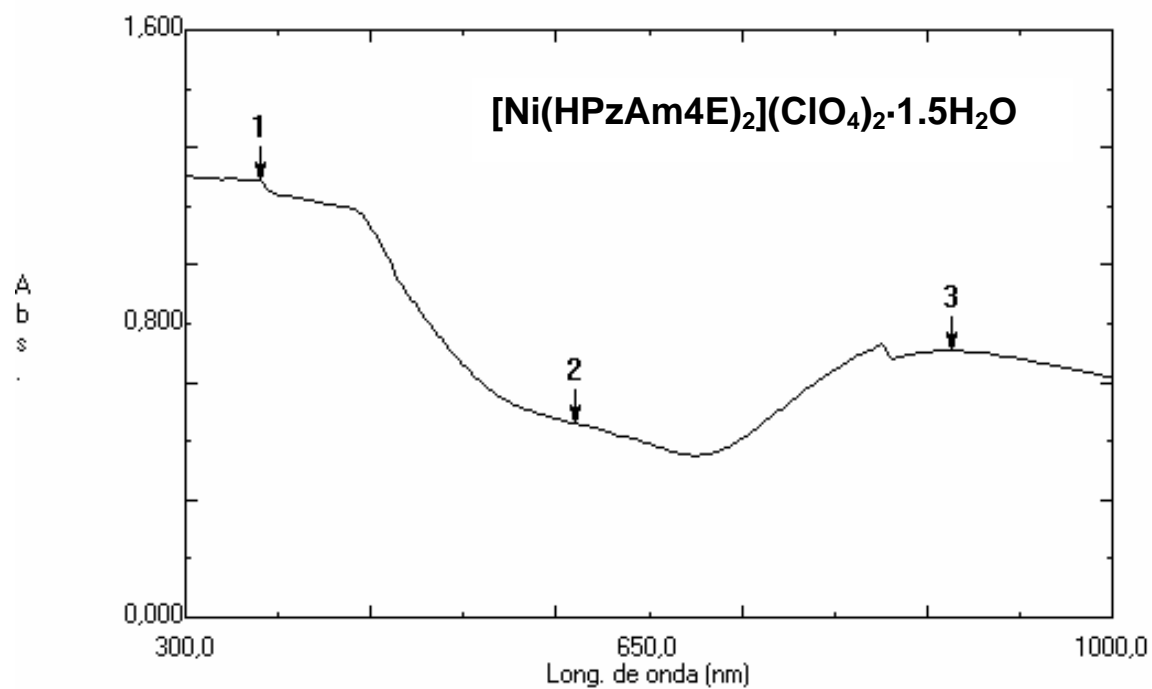
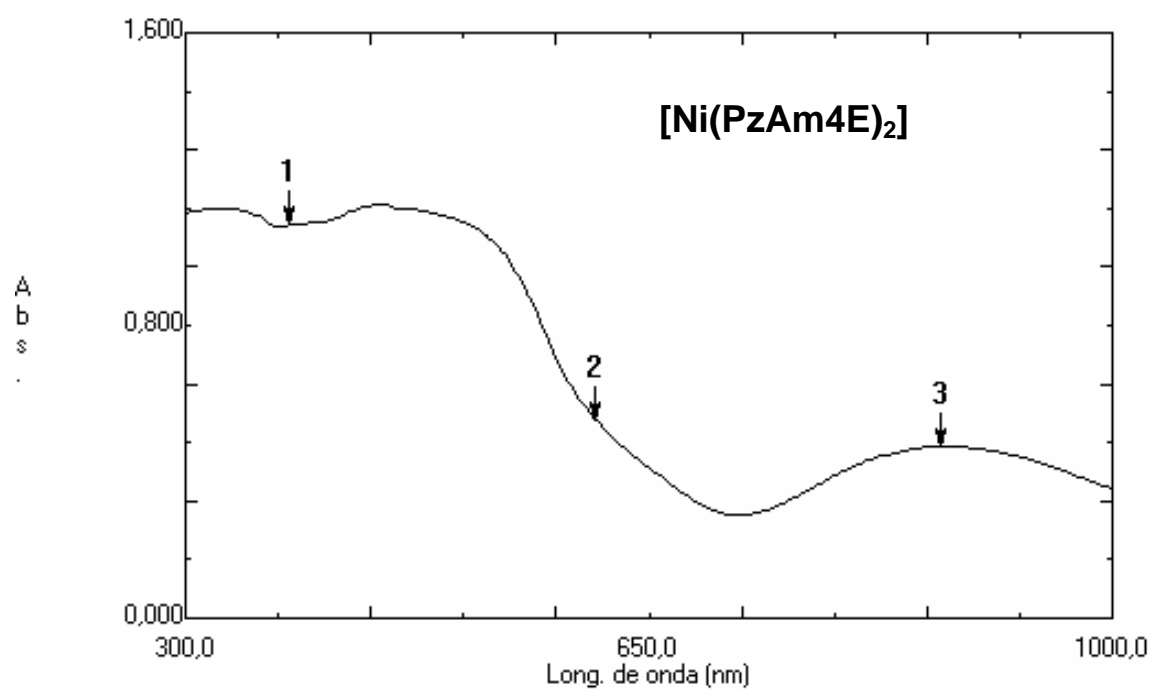


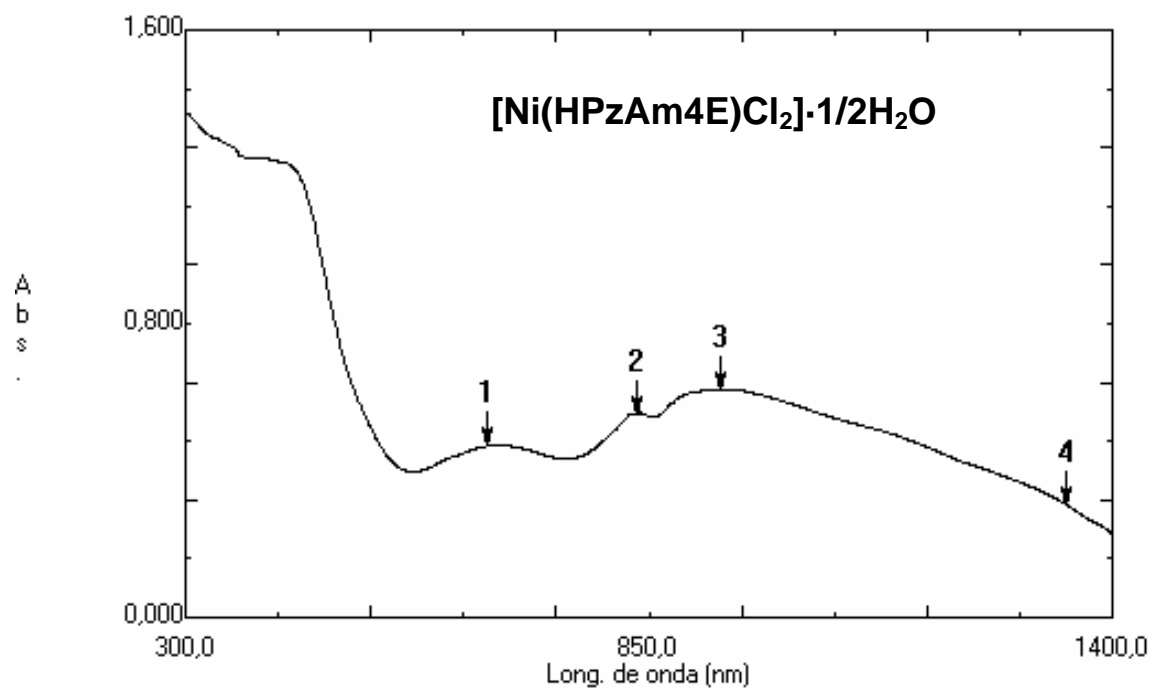
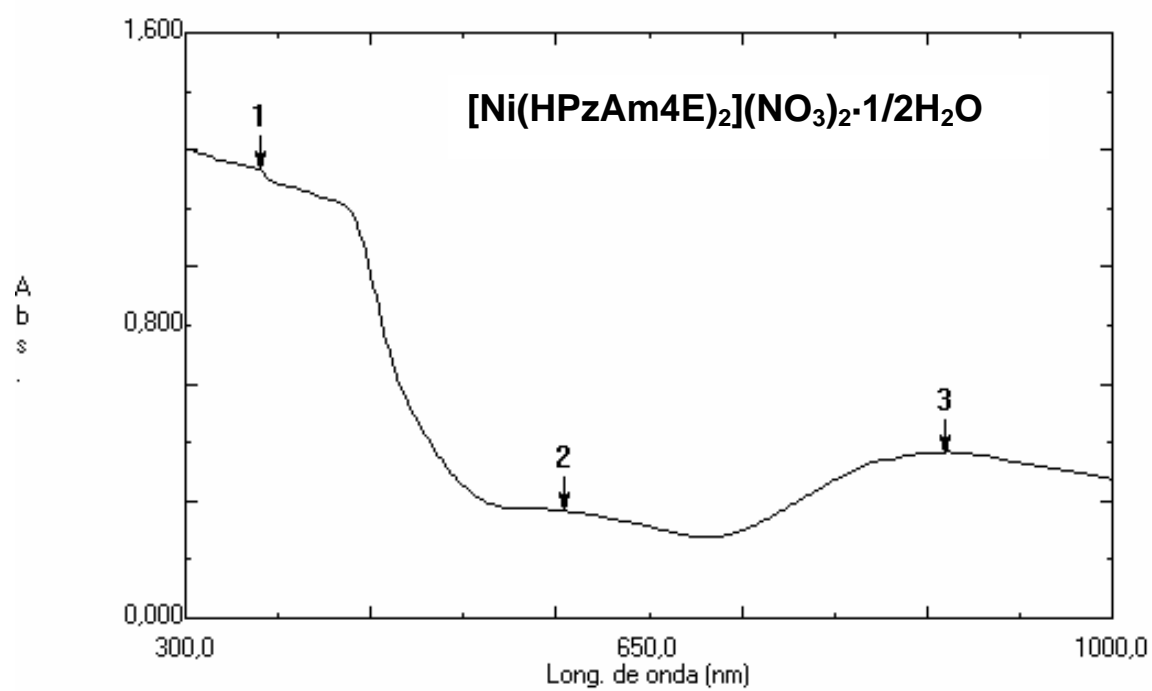


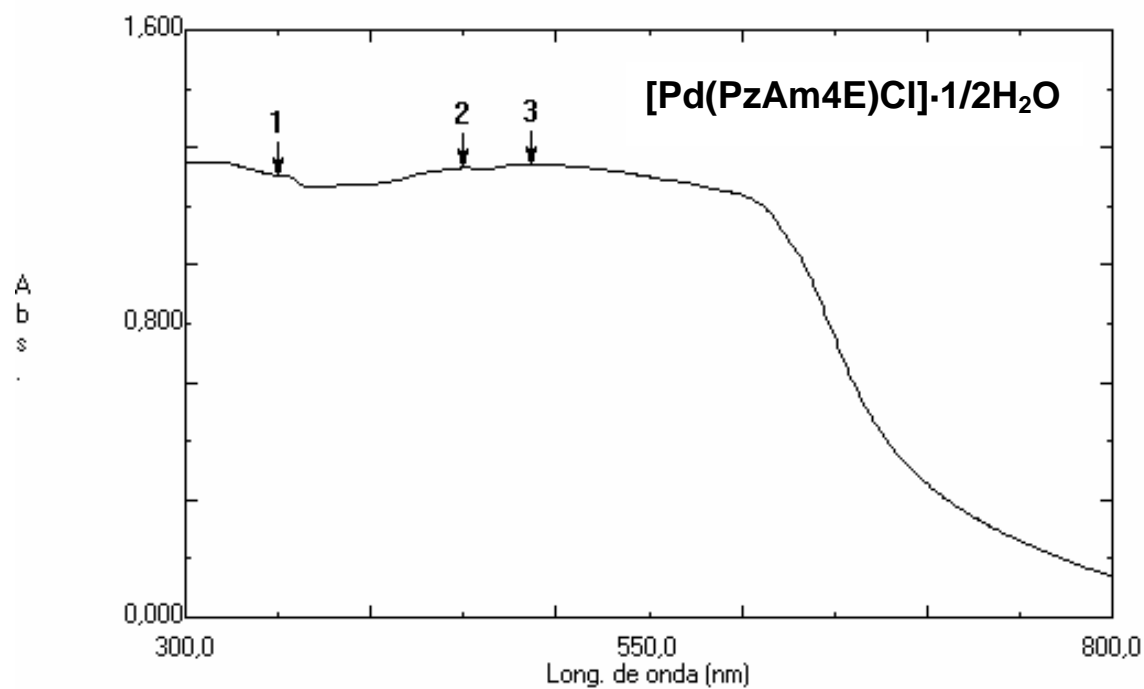
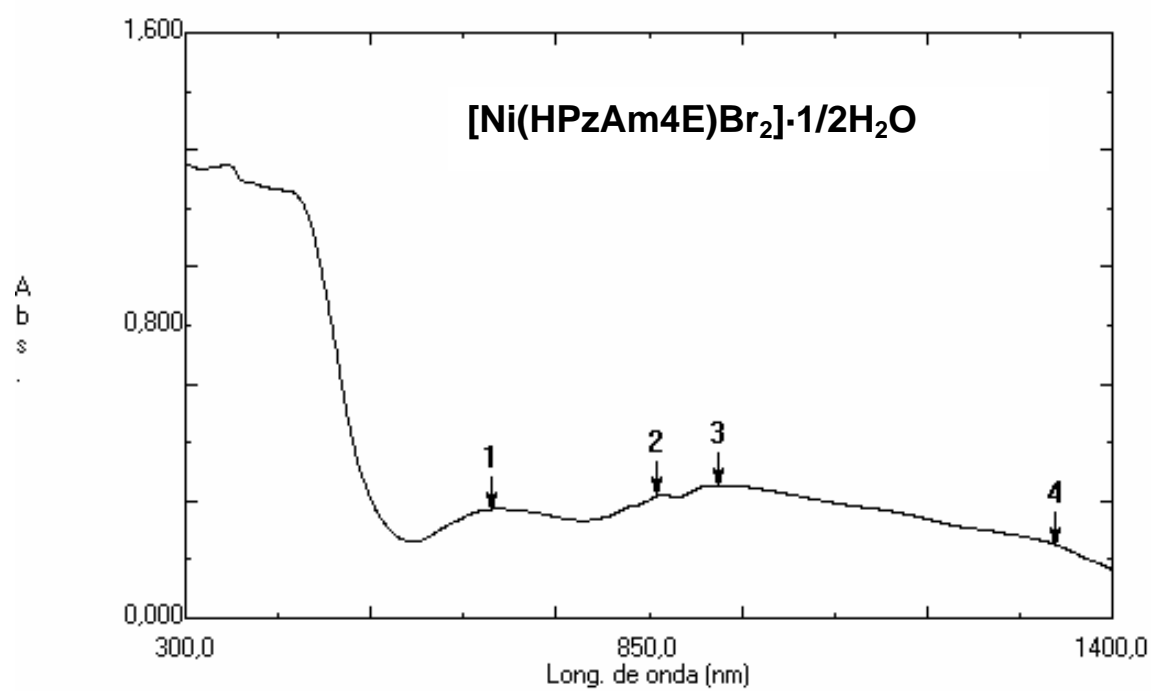


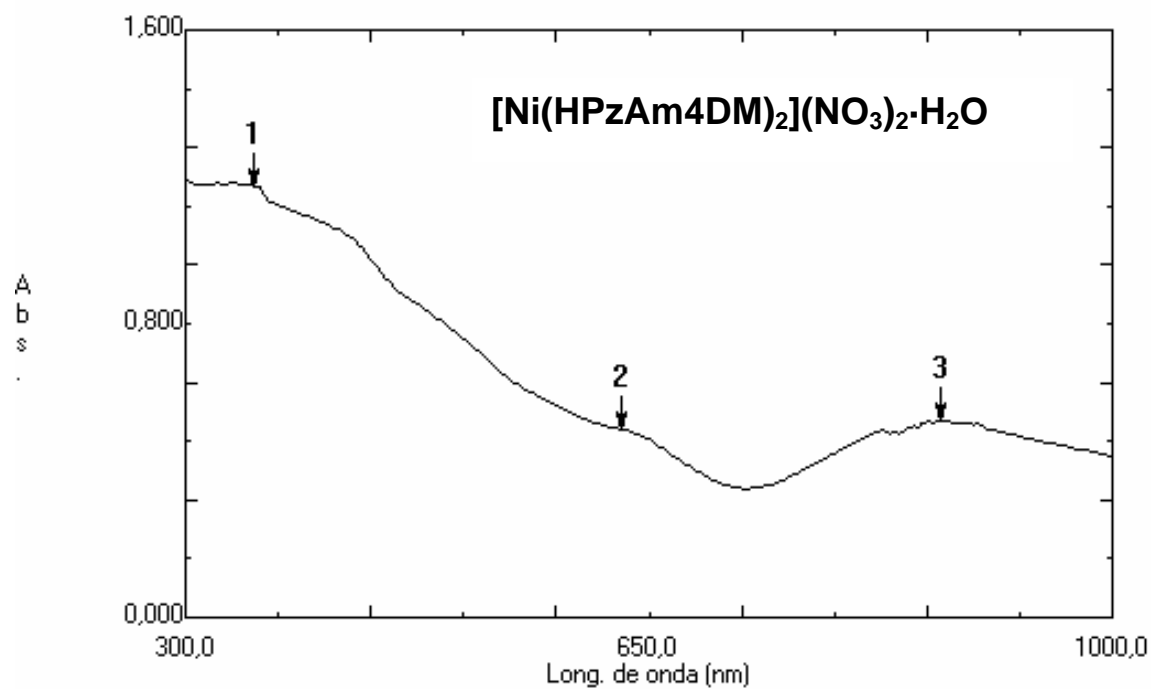
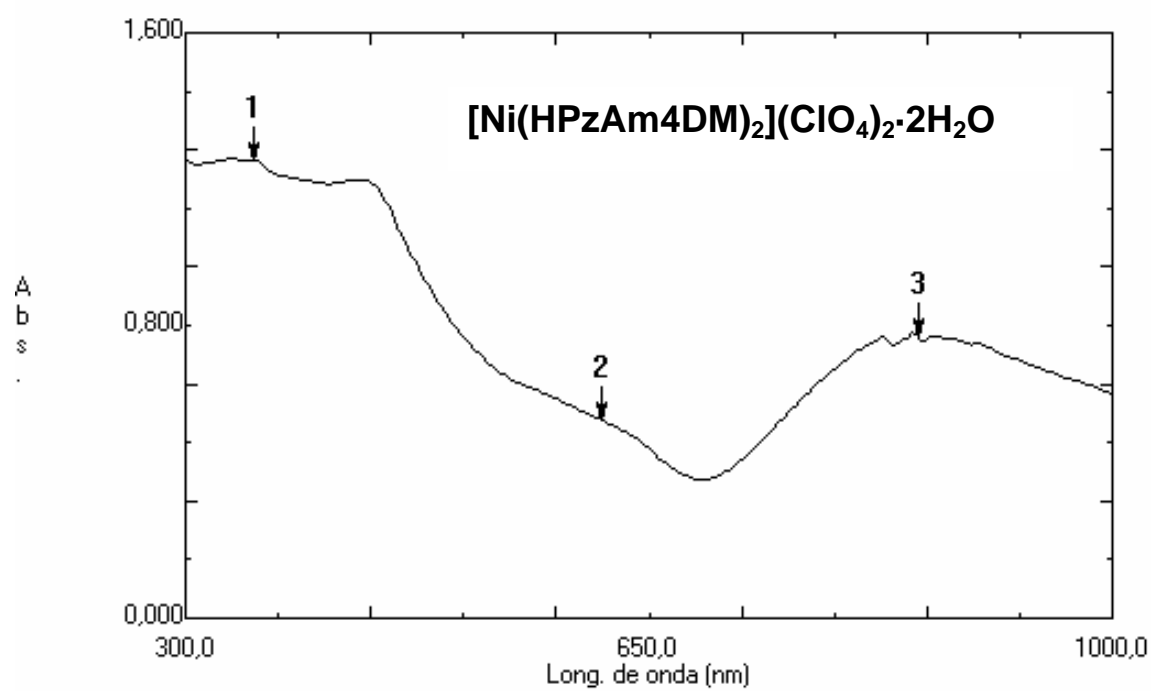


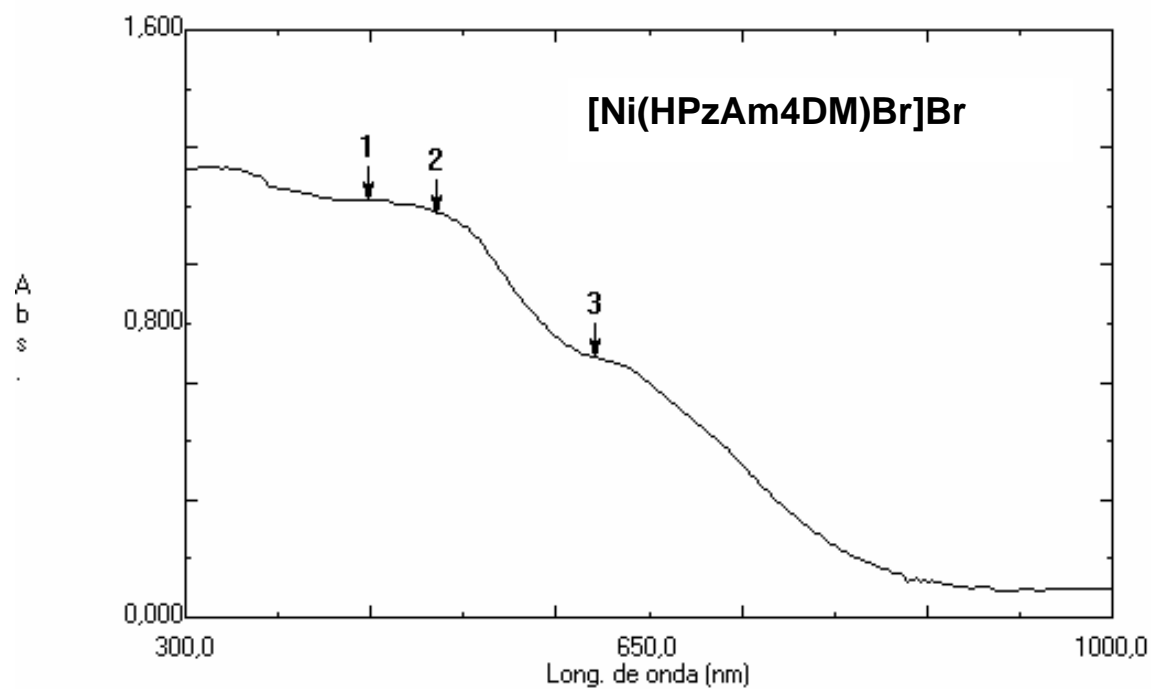
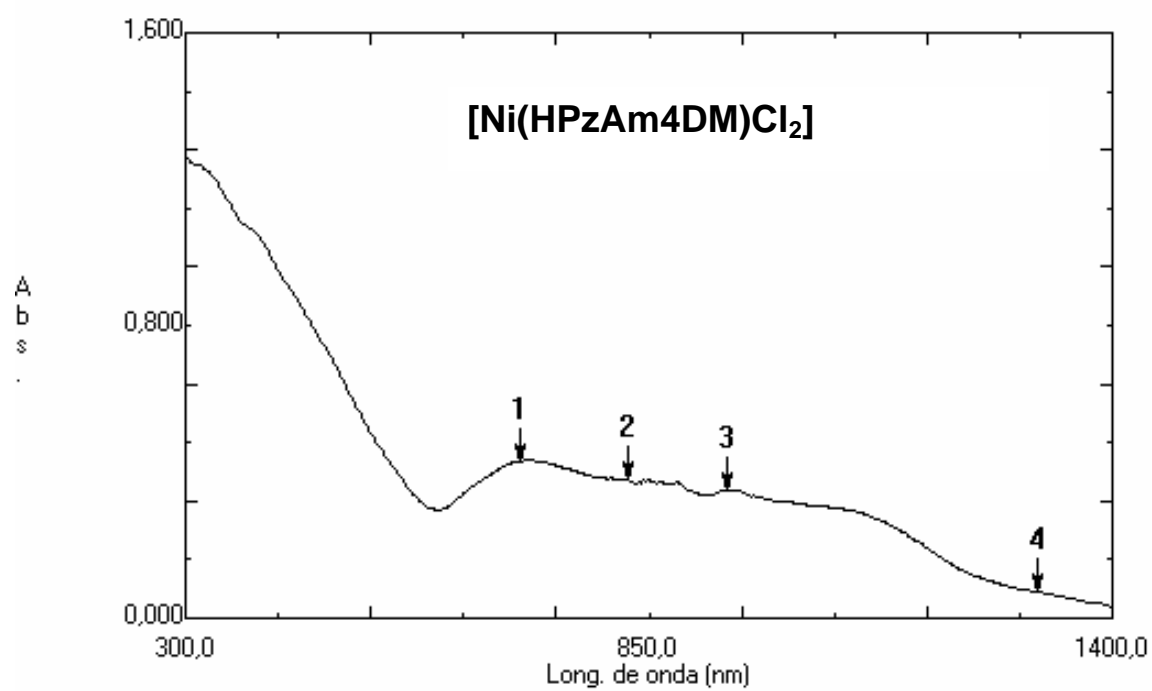


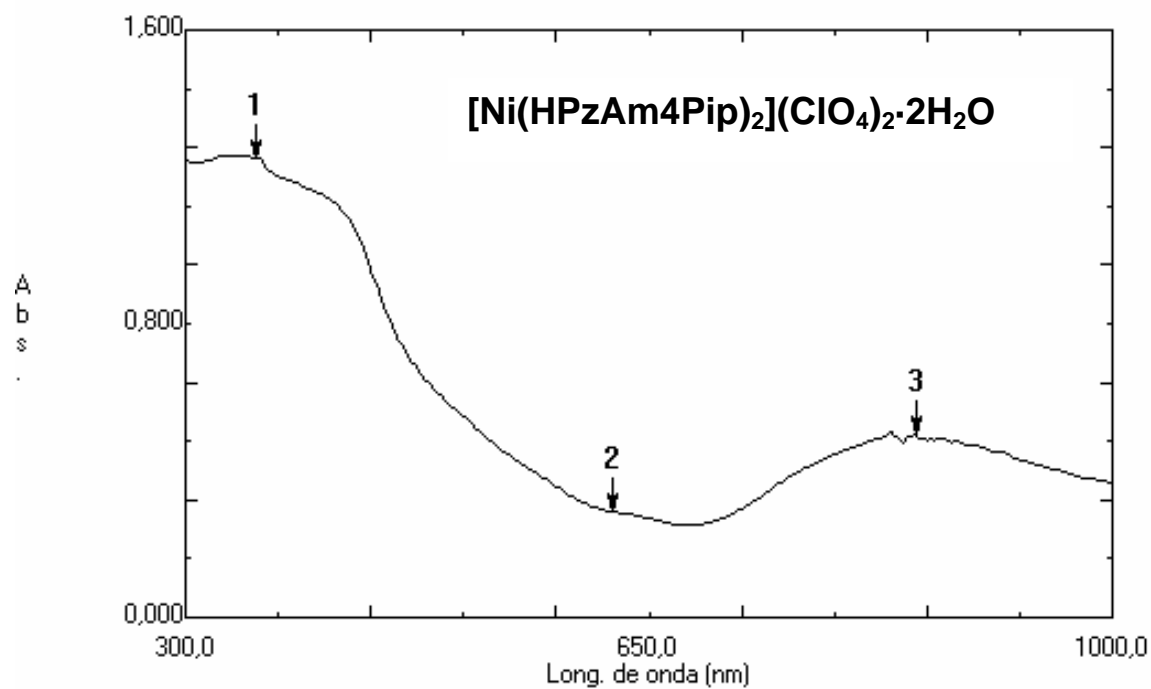
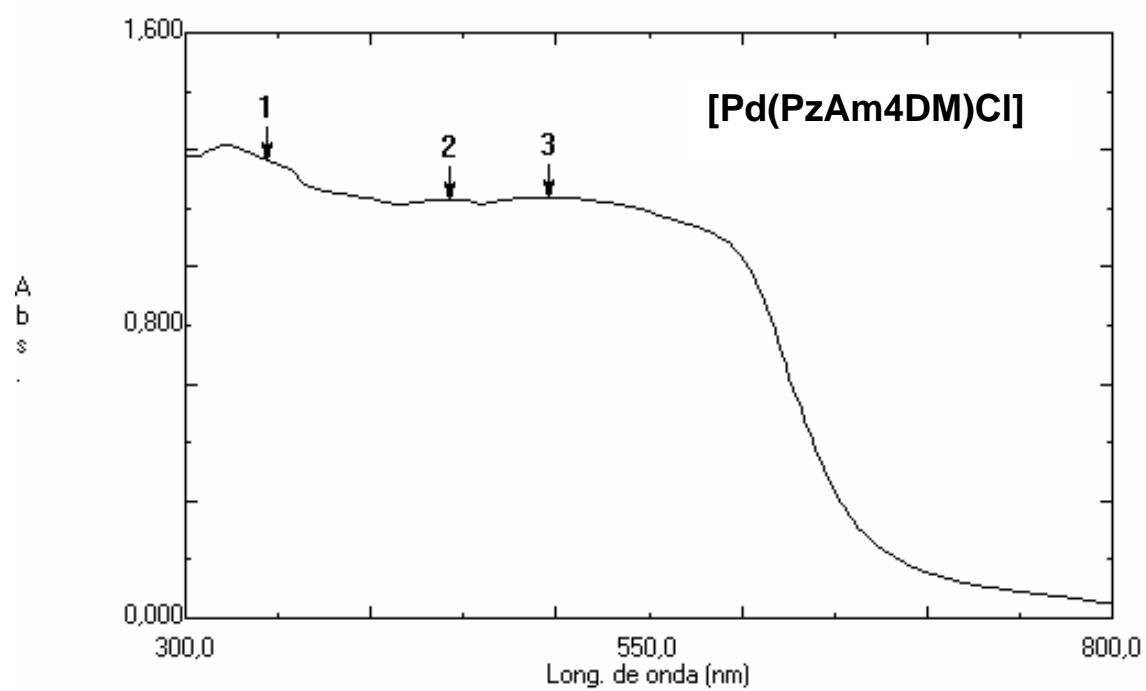


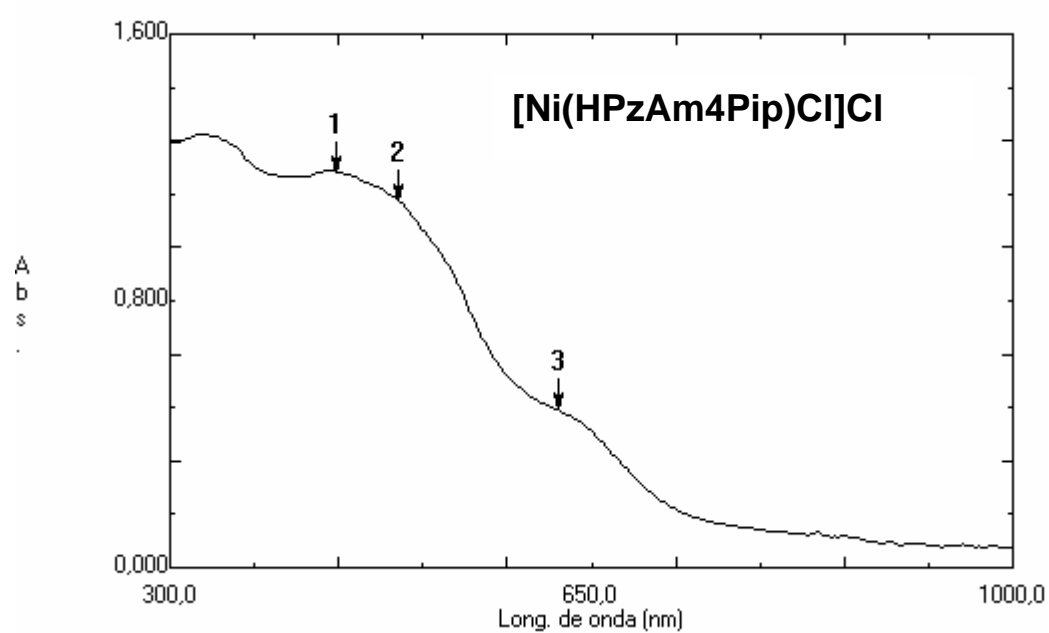
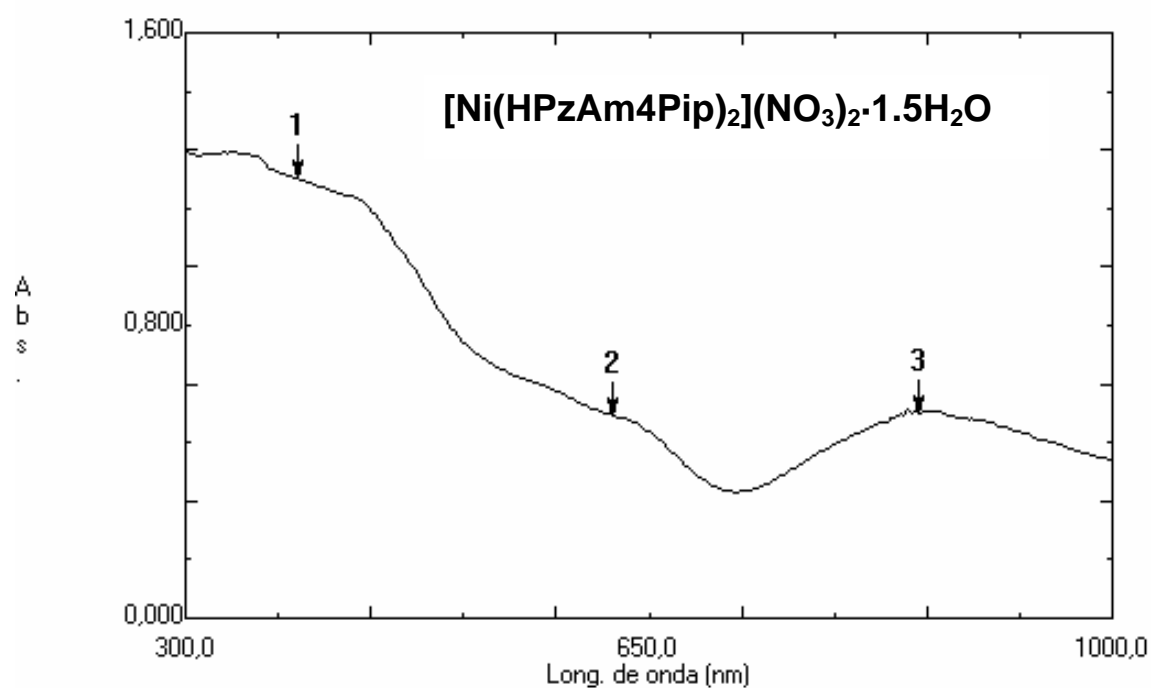


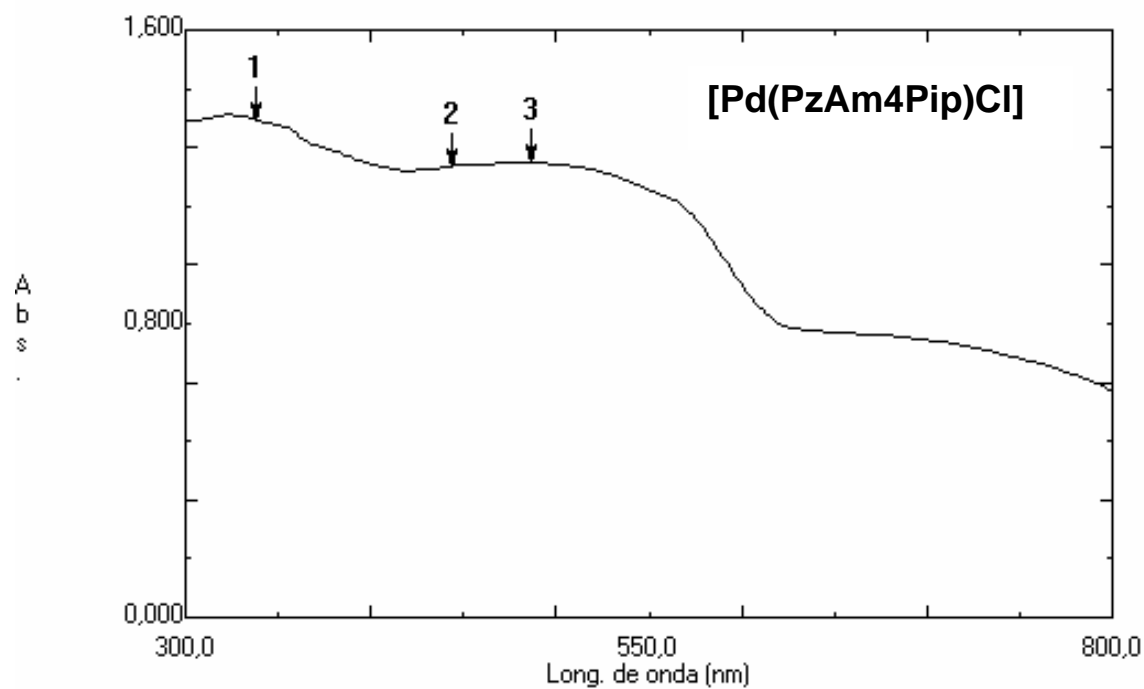
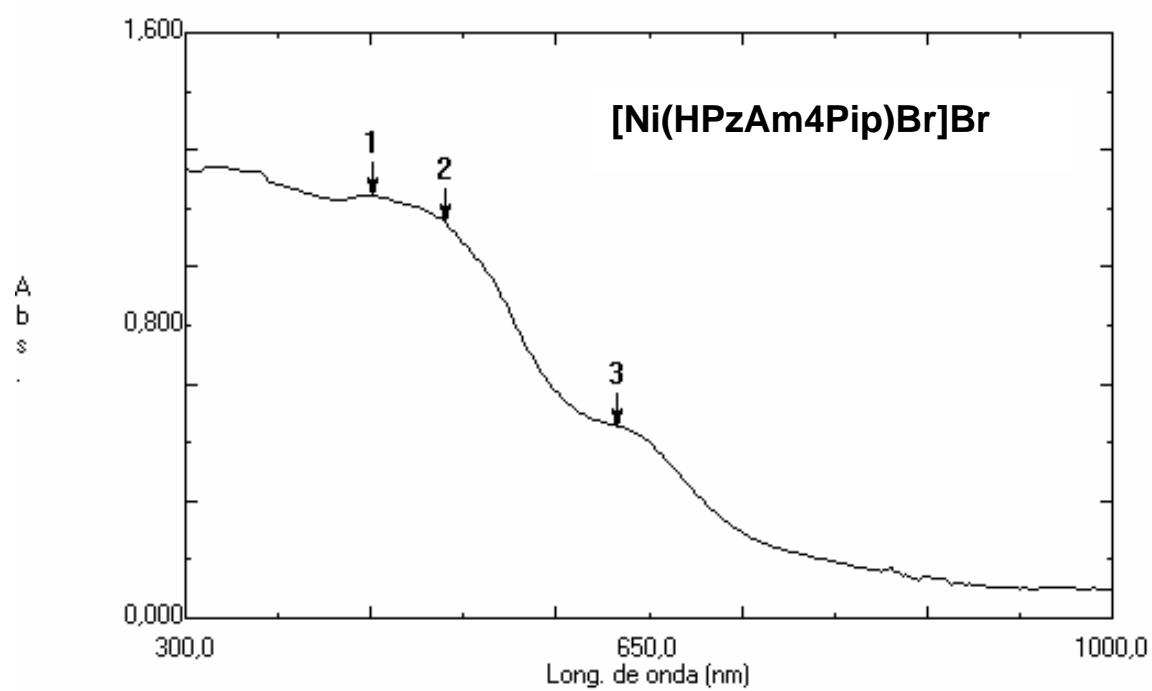


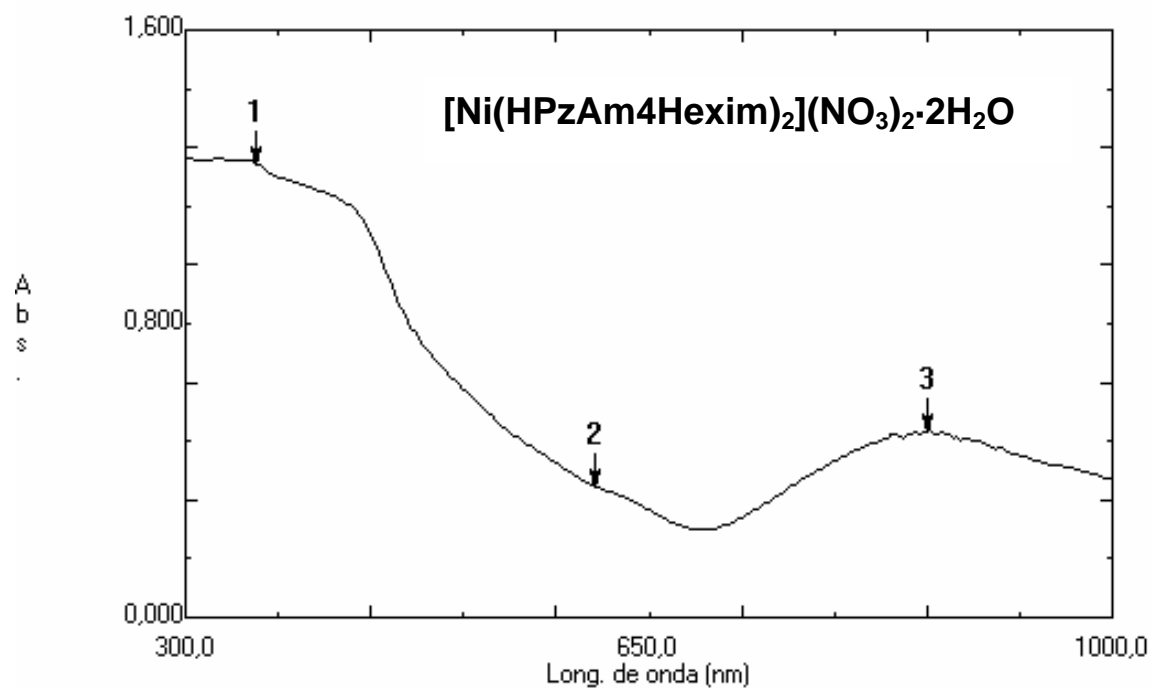
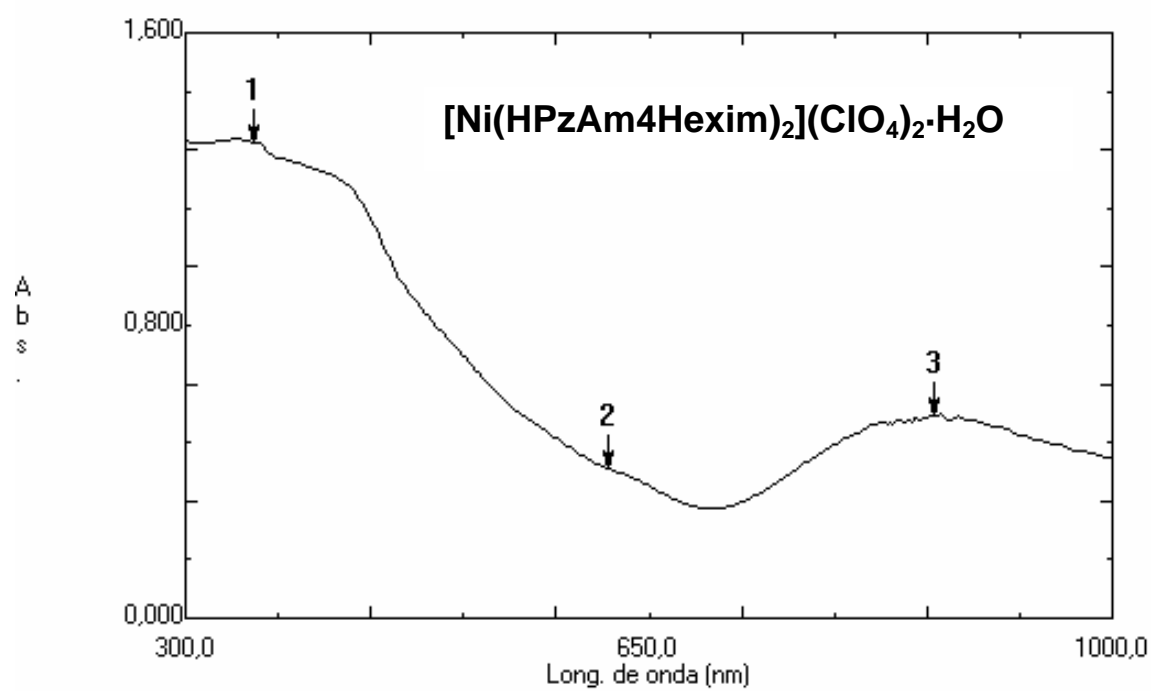


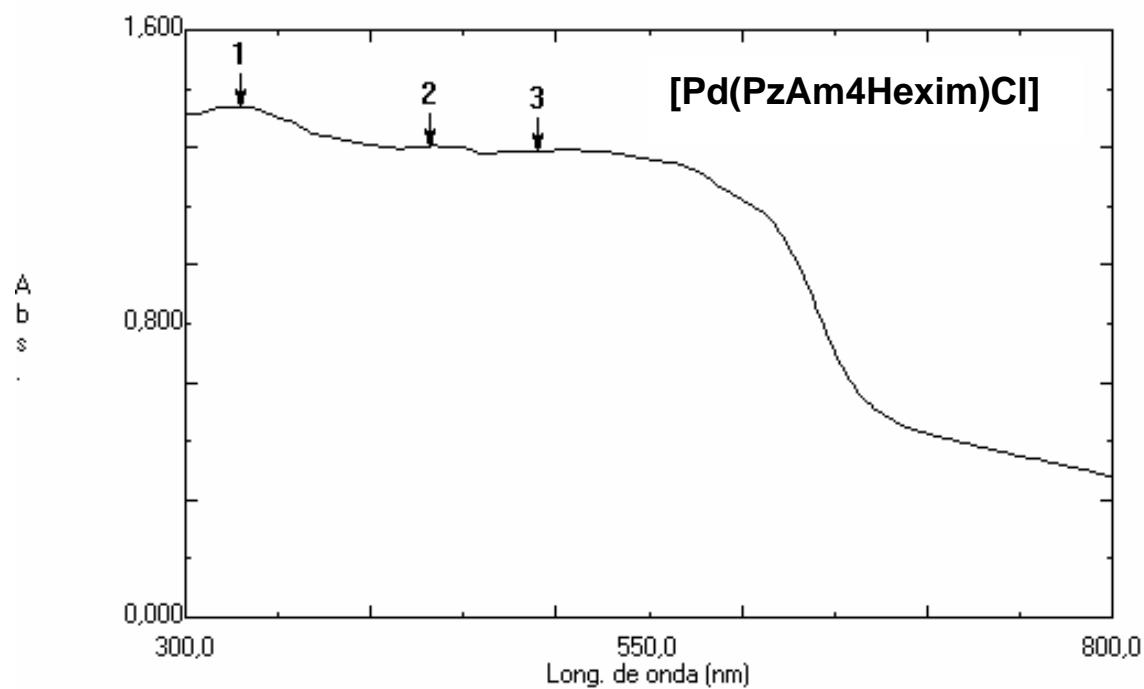
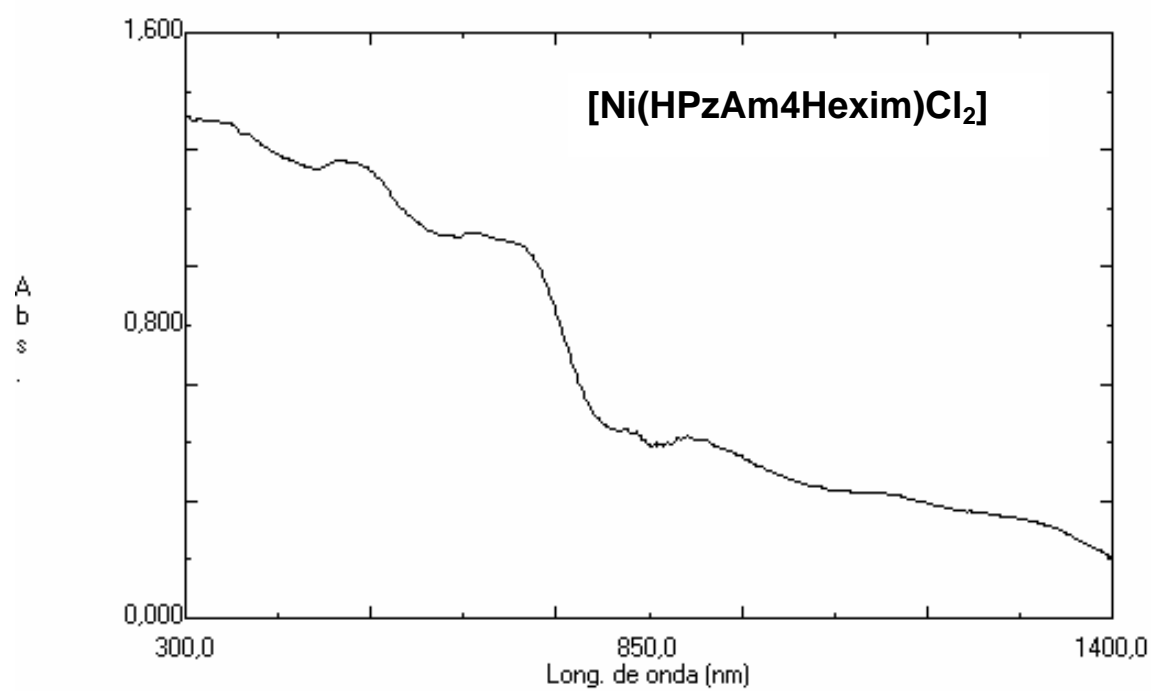




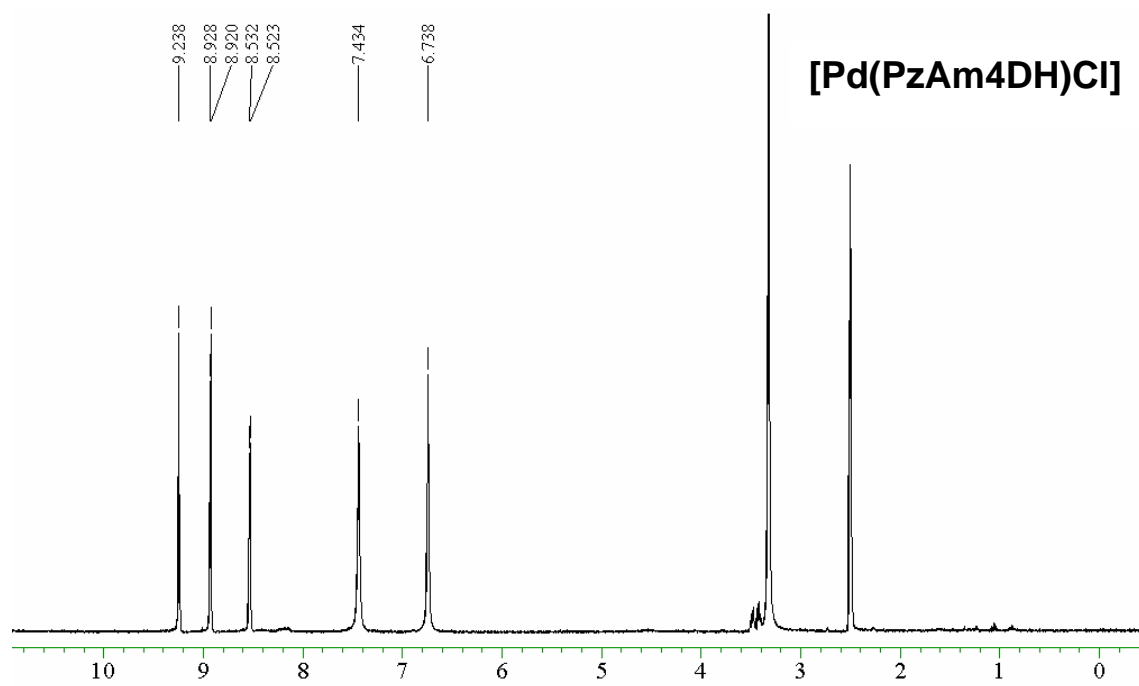
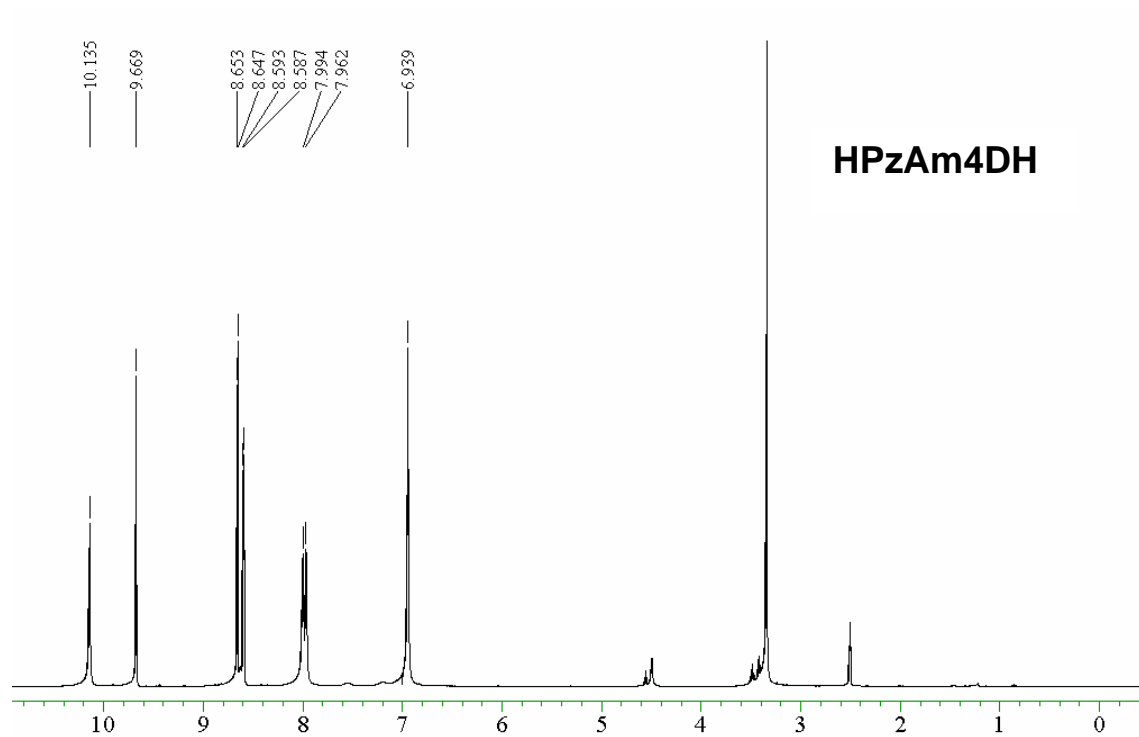


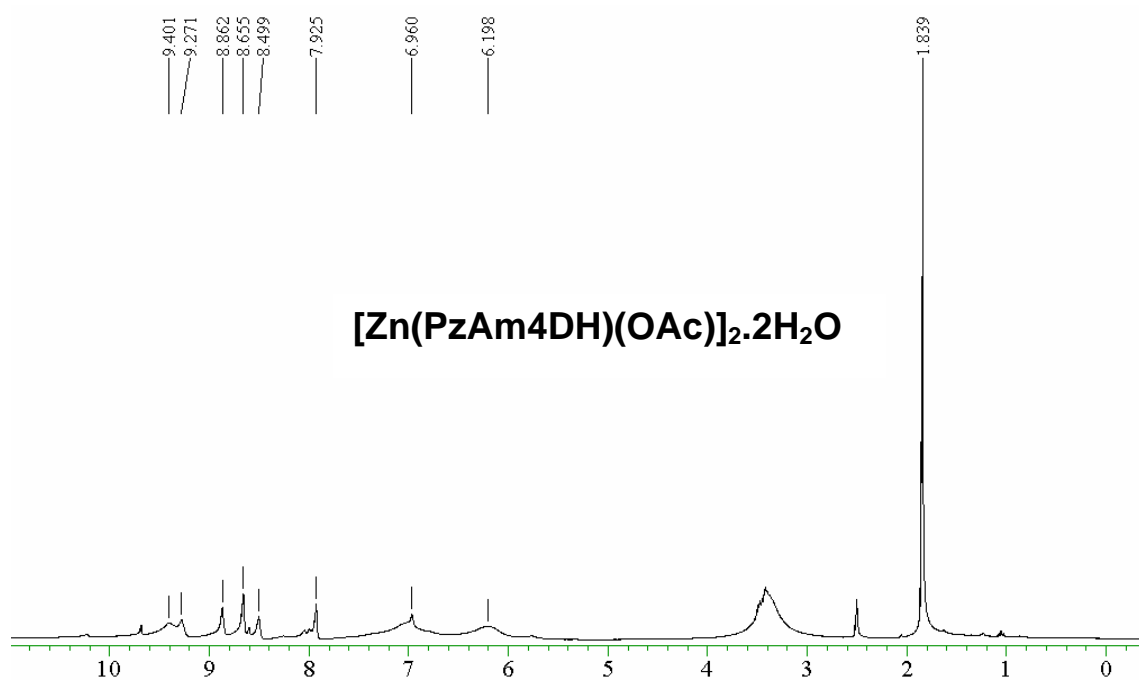
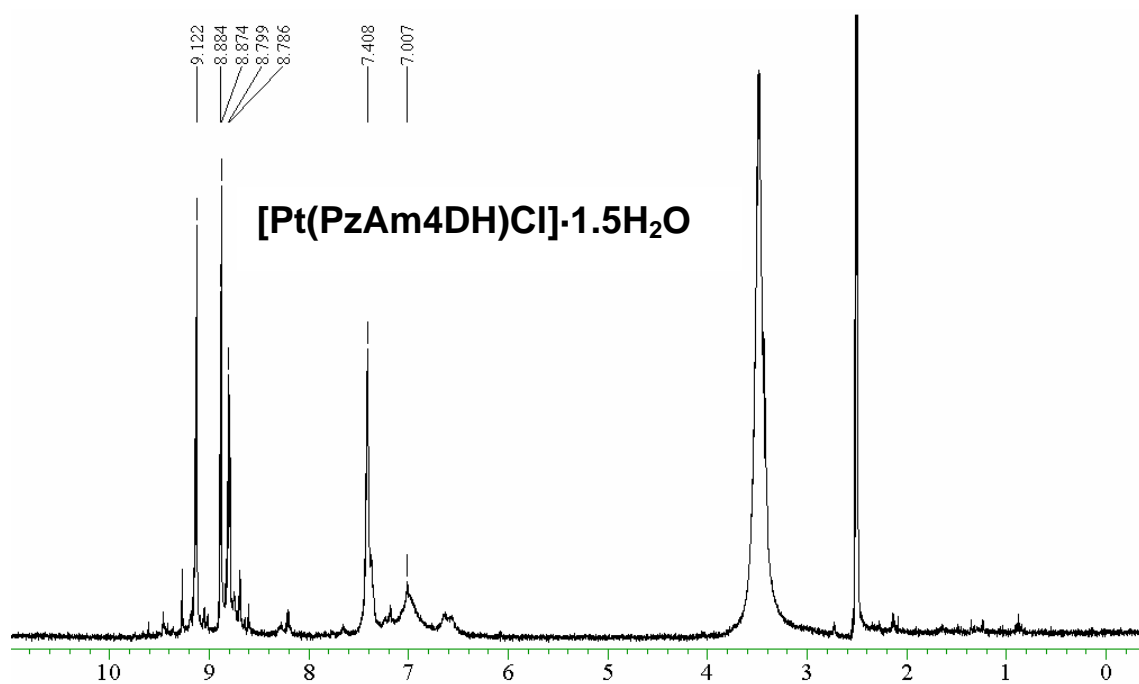


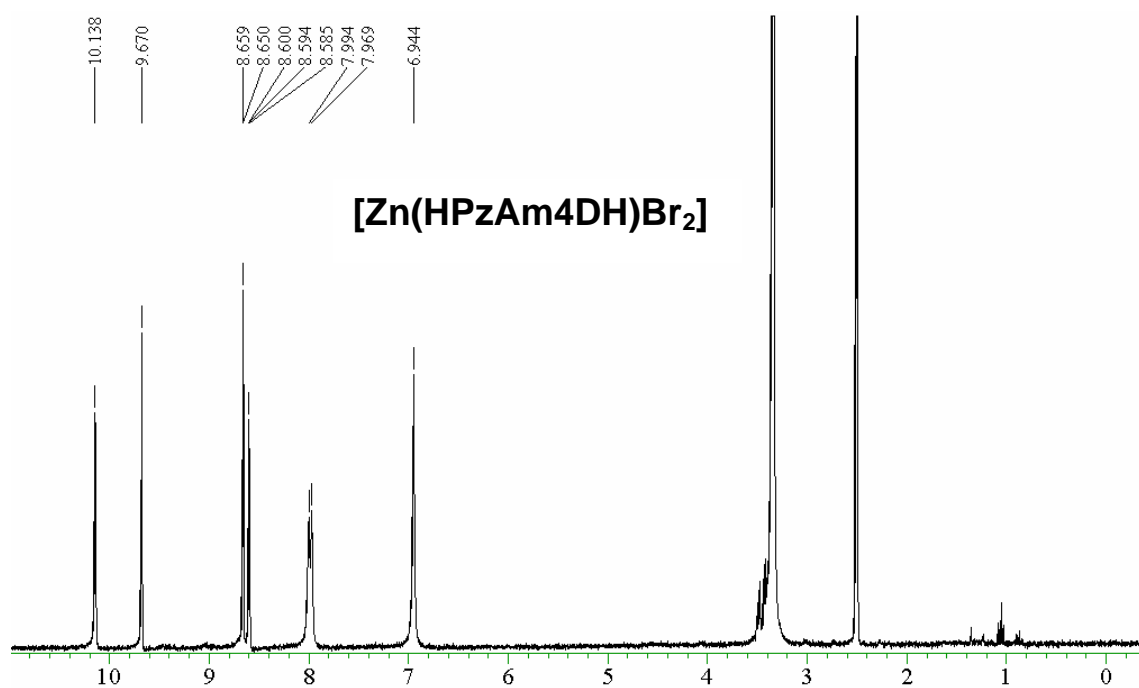
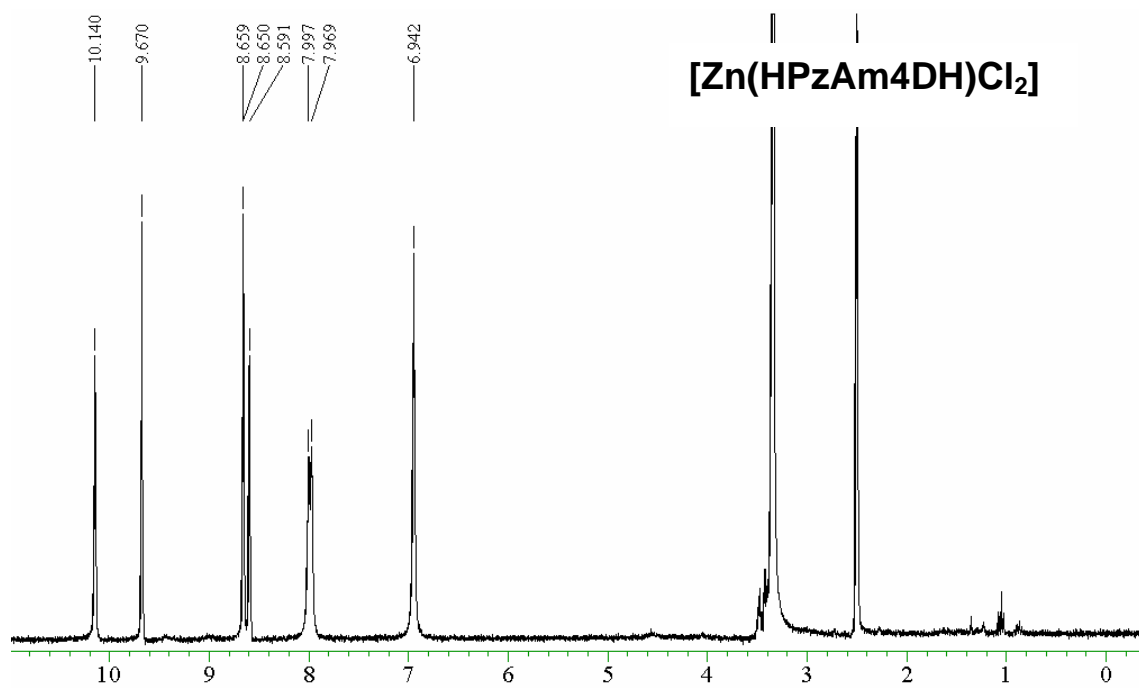


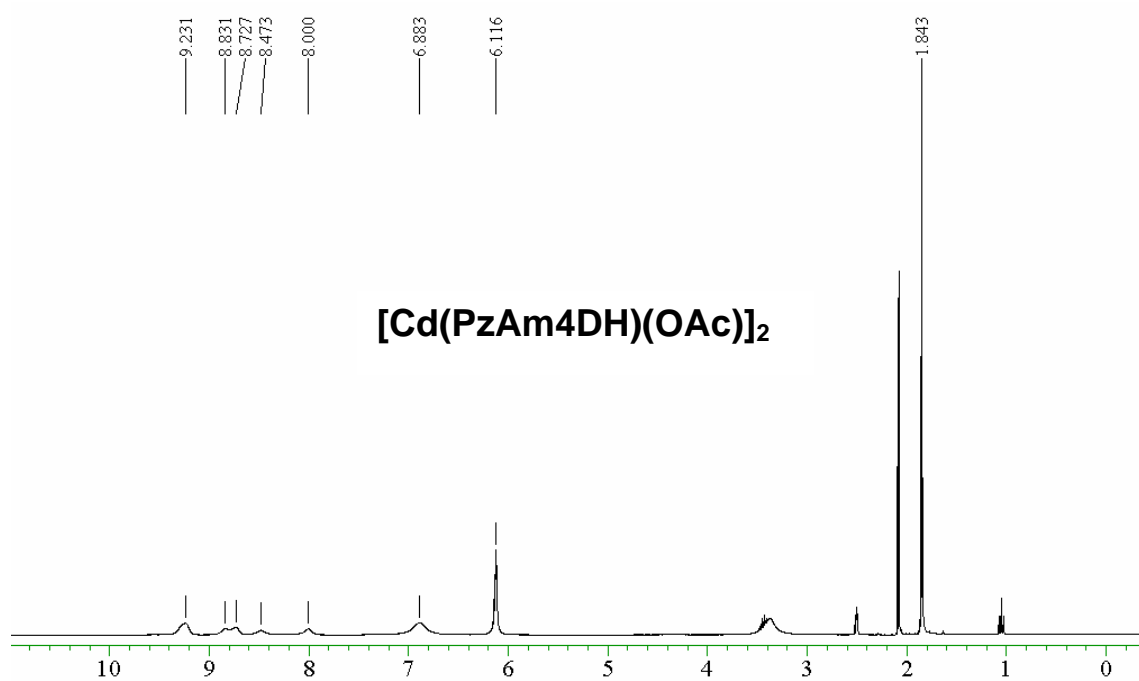
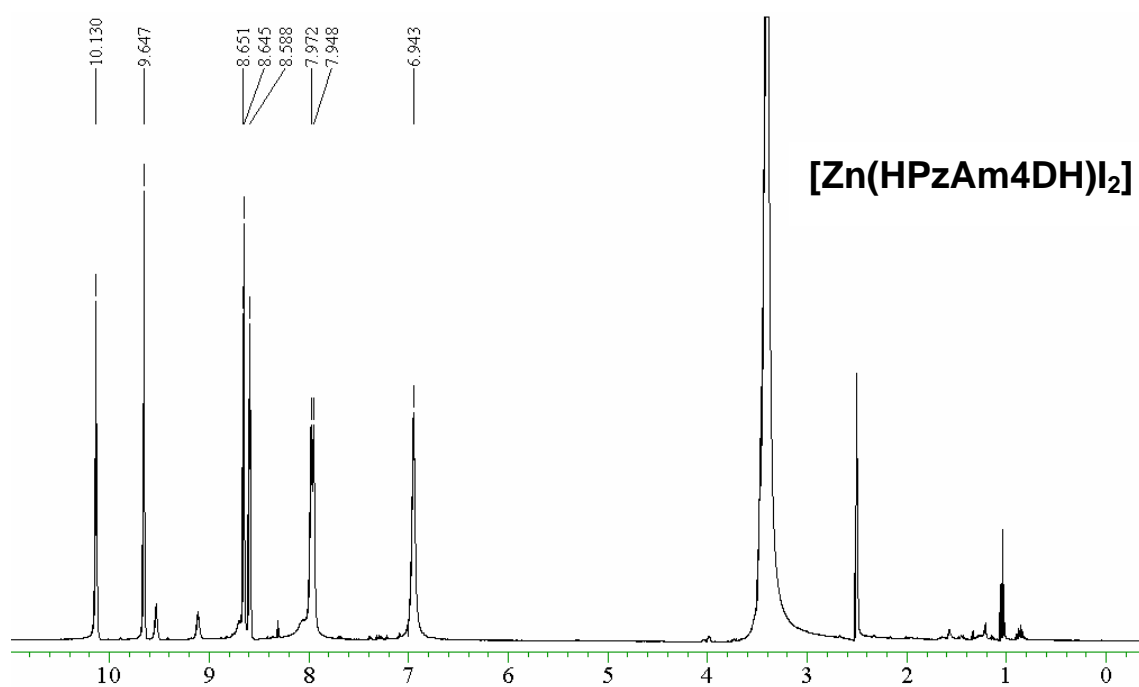


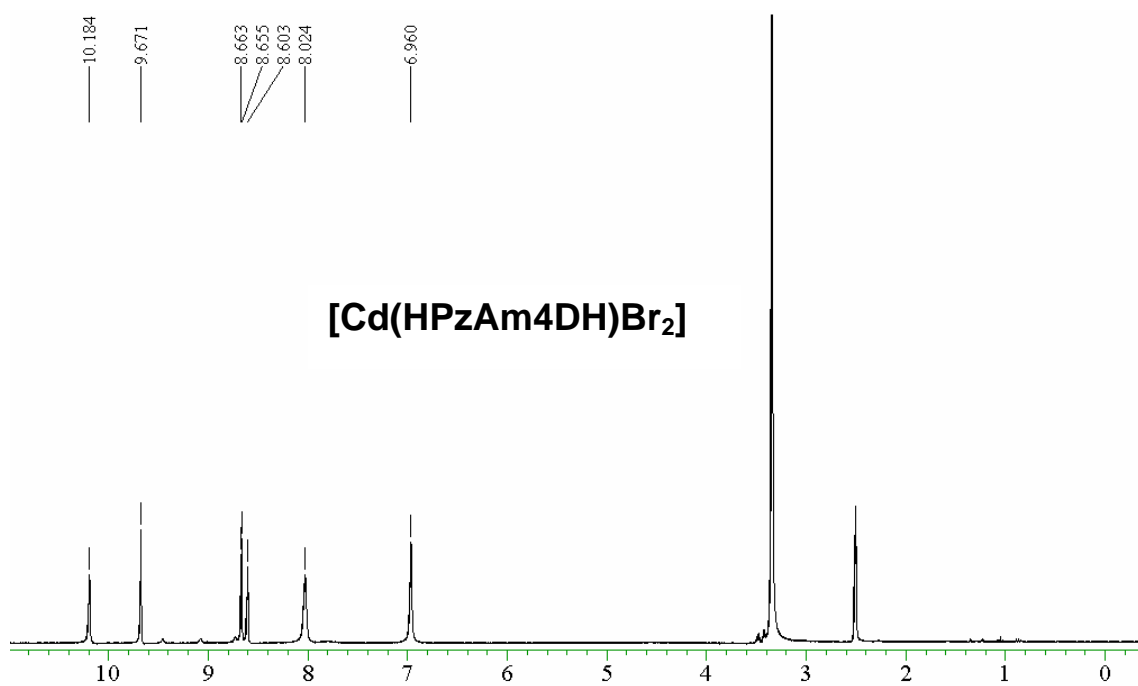
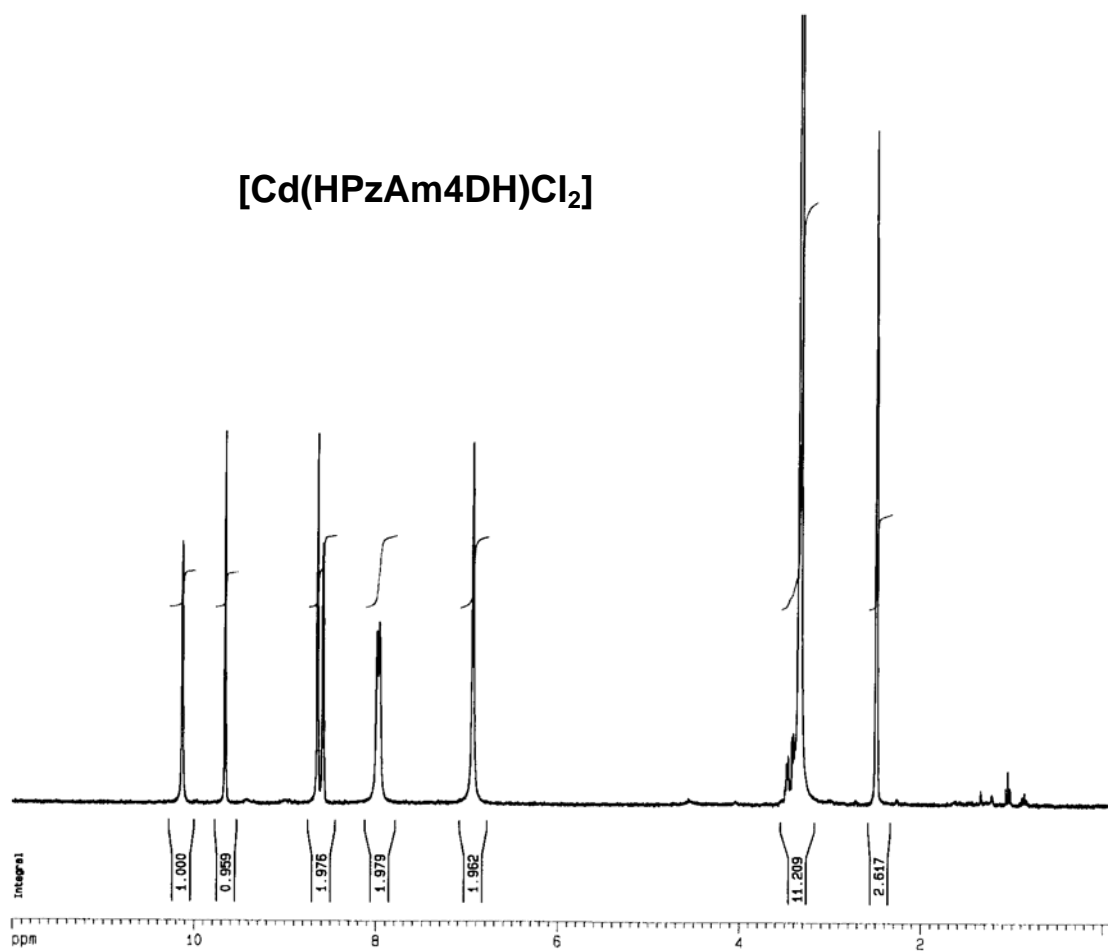
Espectros de RMN de ^1H

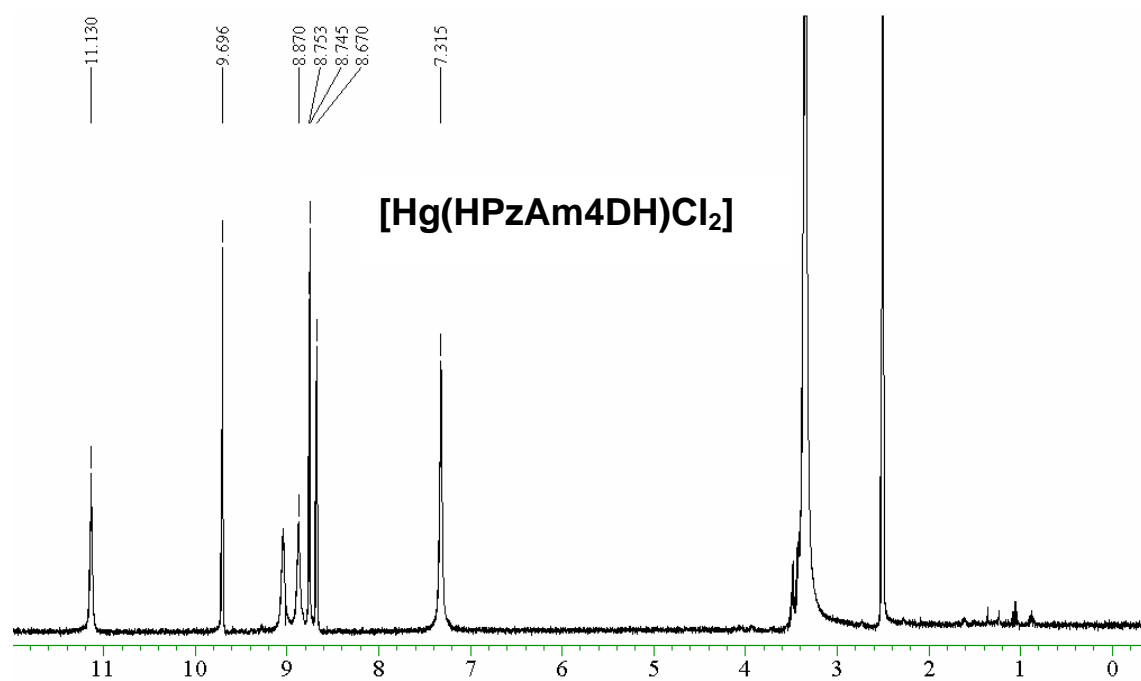
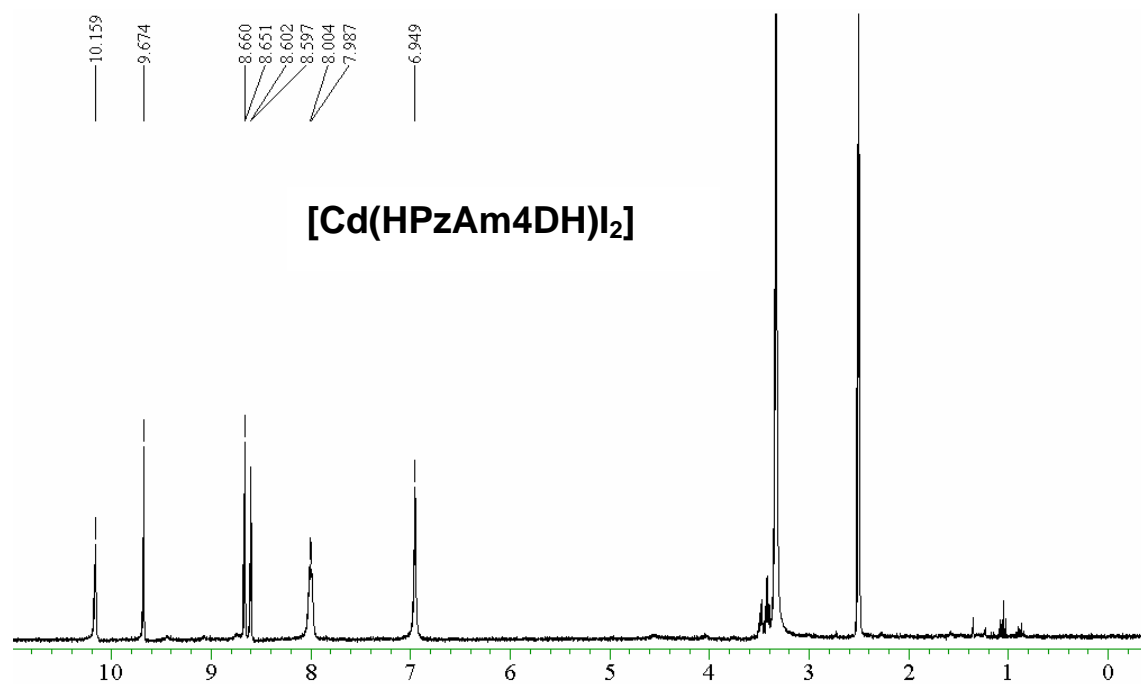


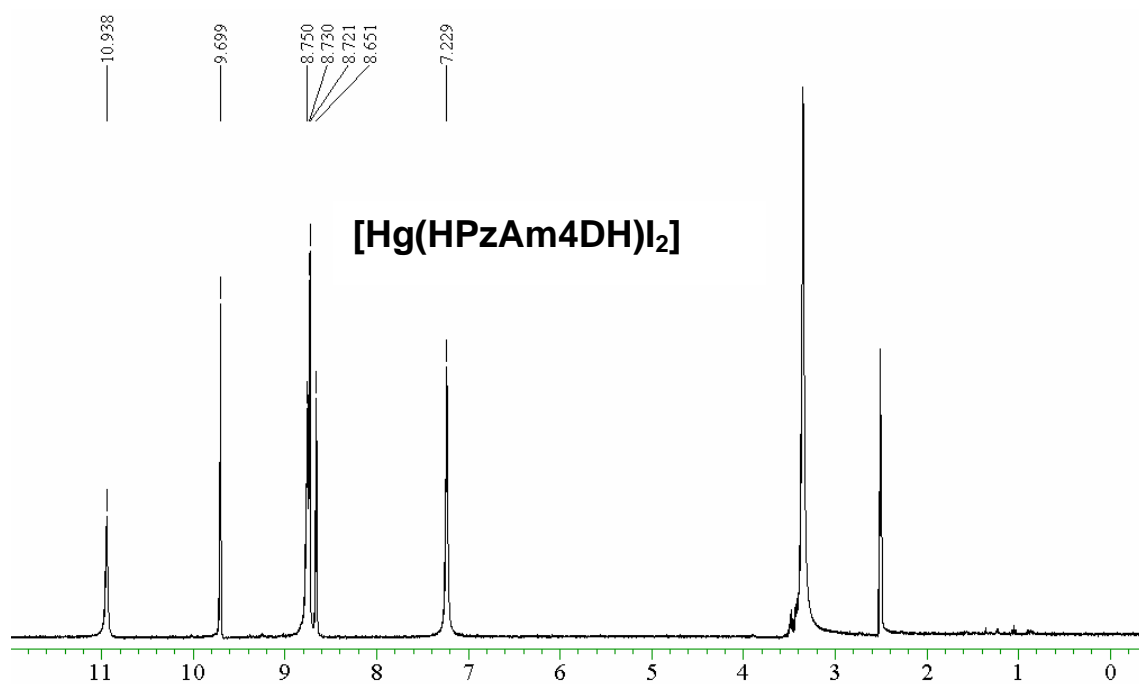
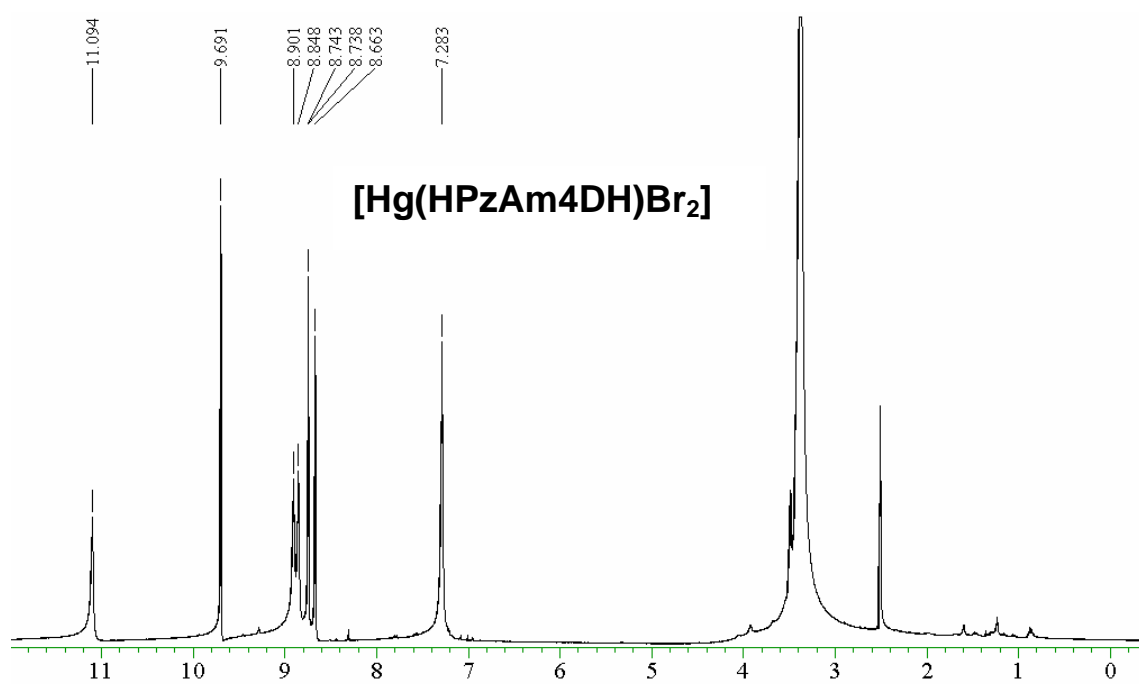


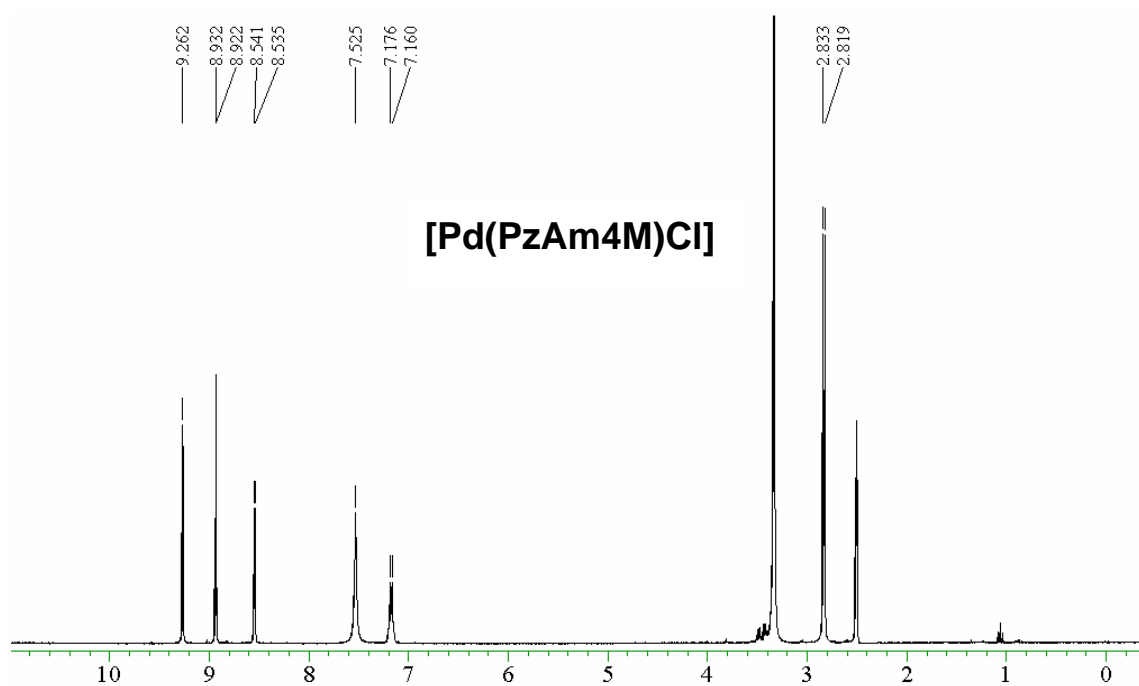
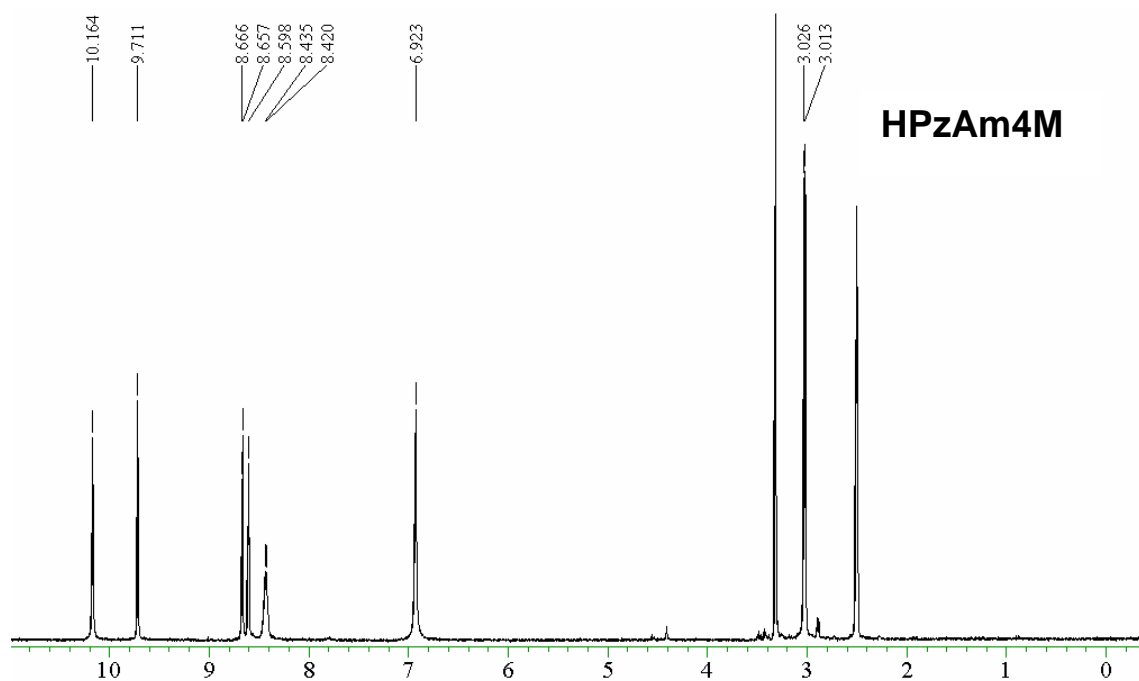


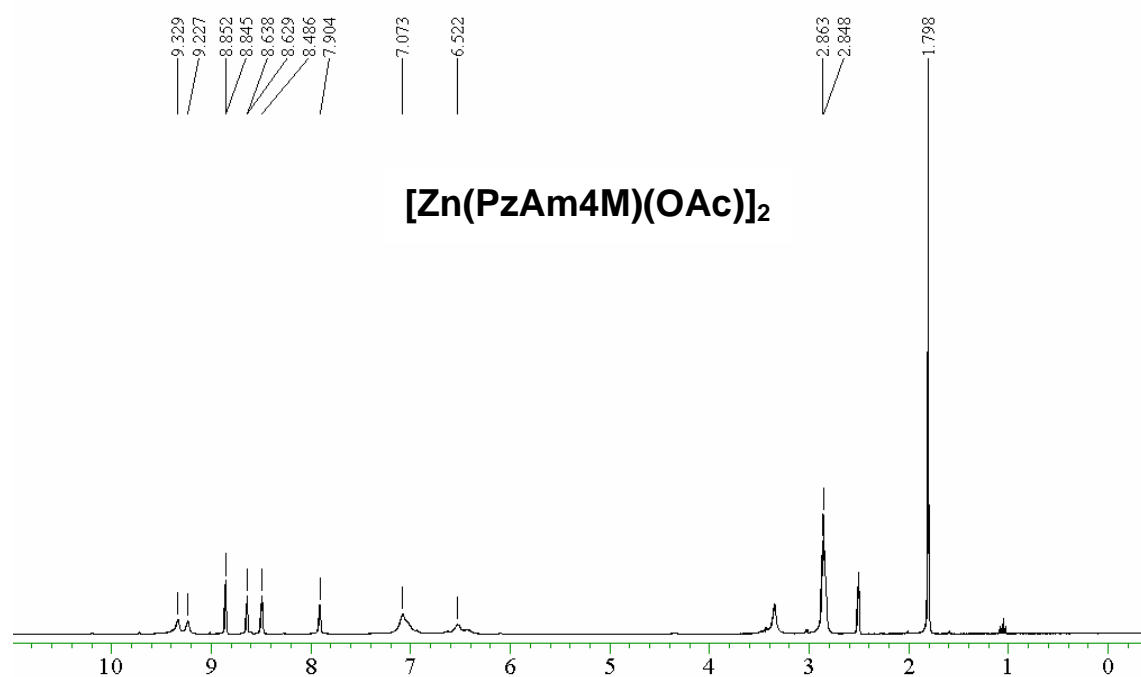
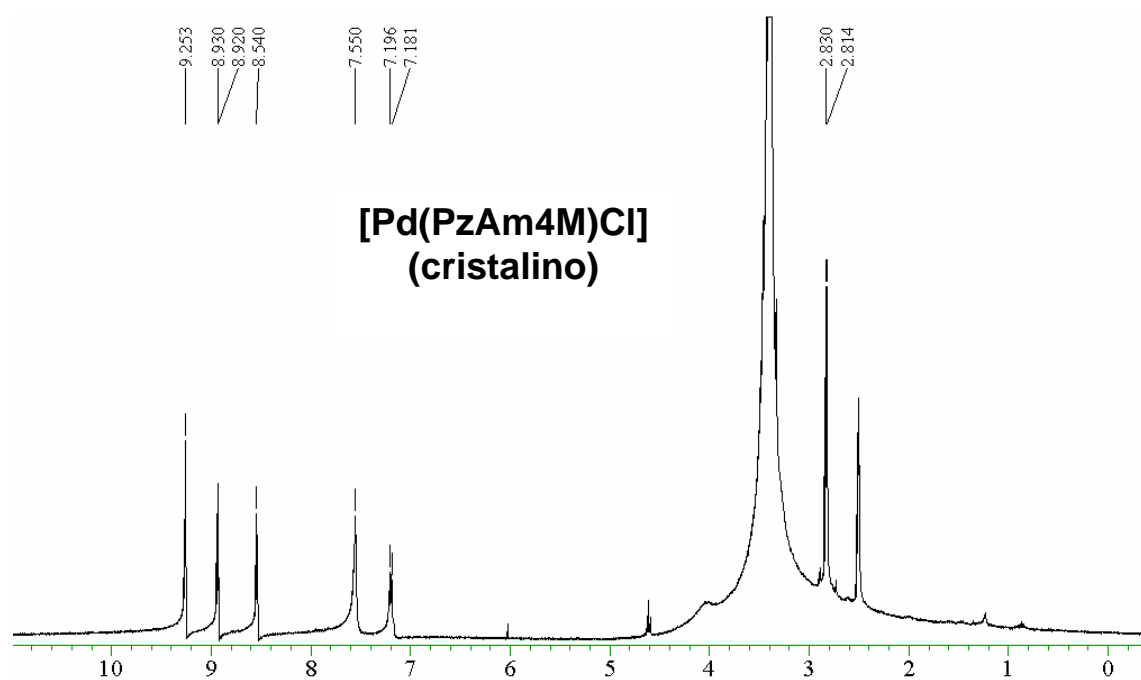


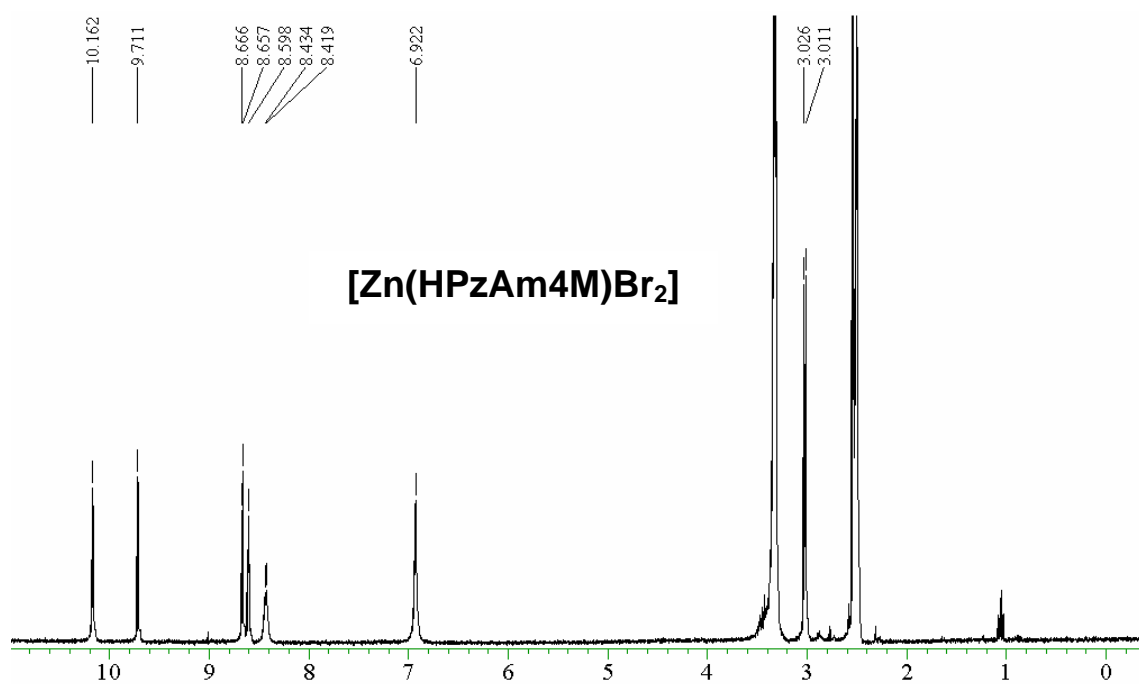
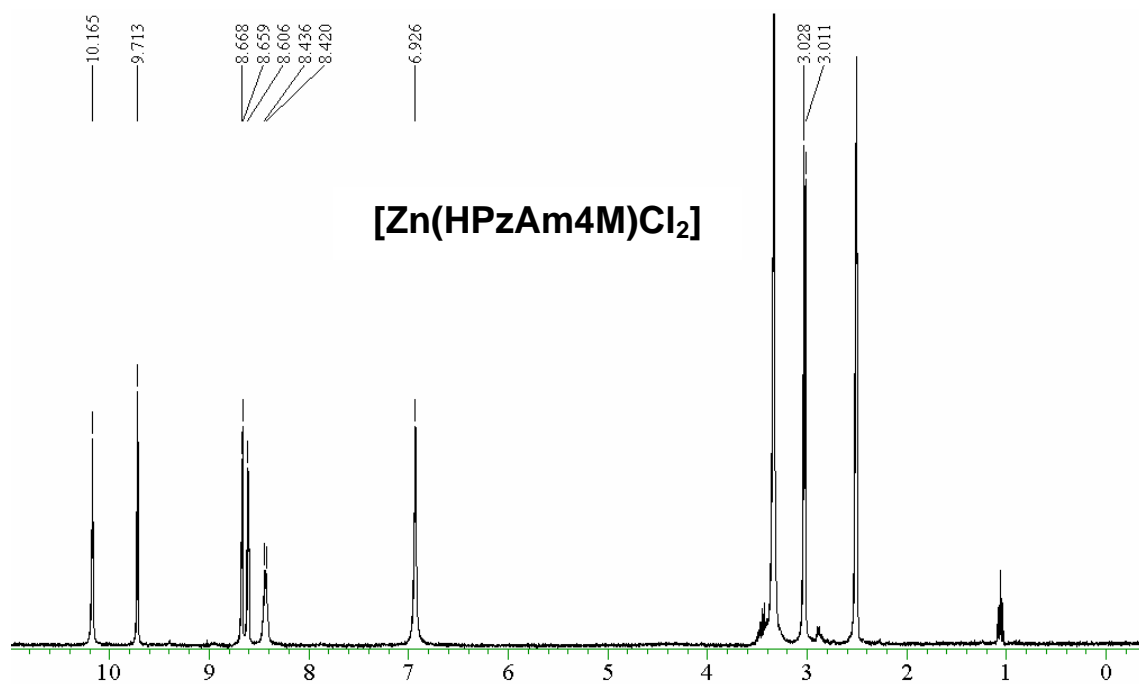


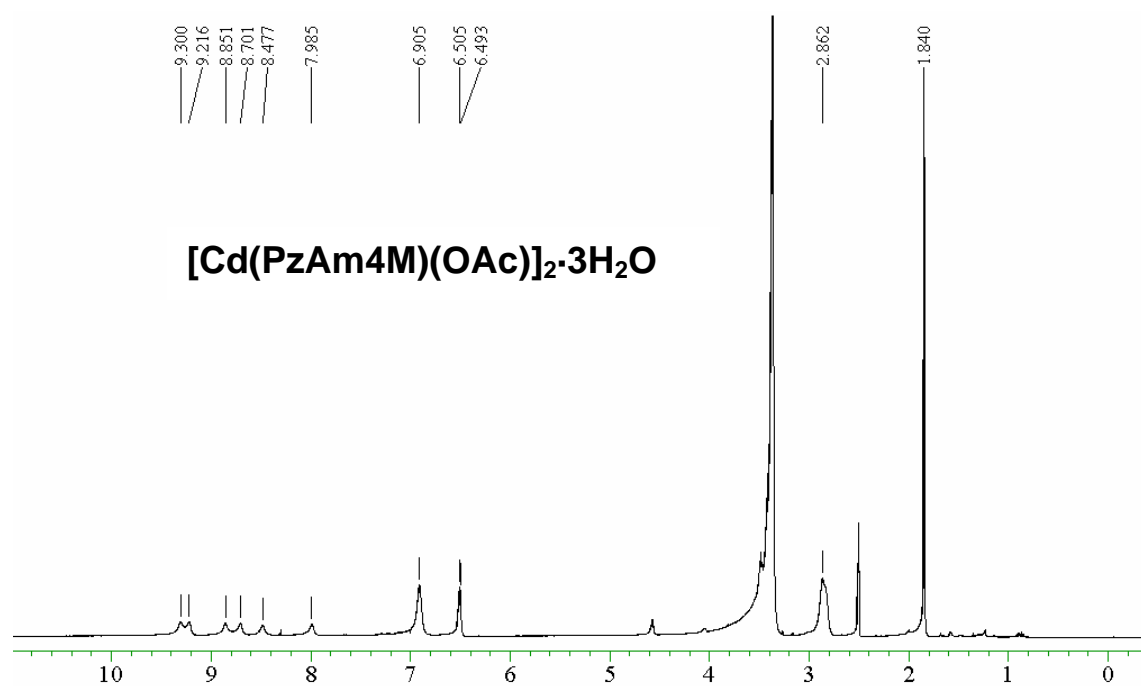
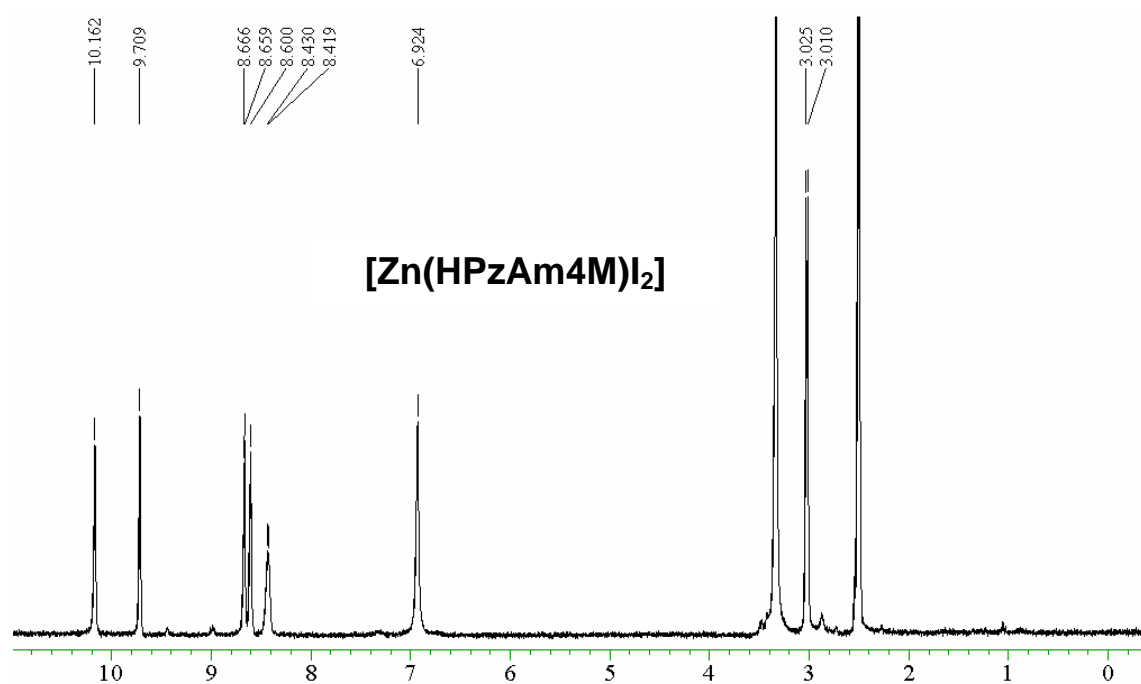


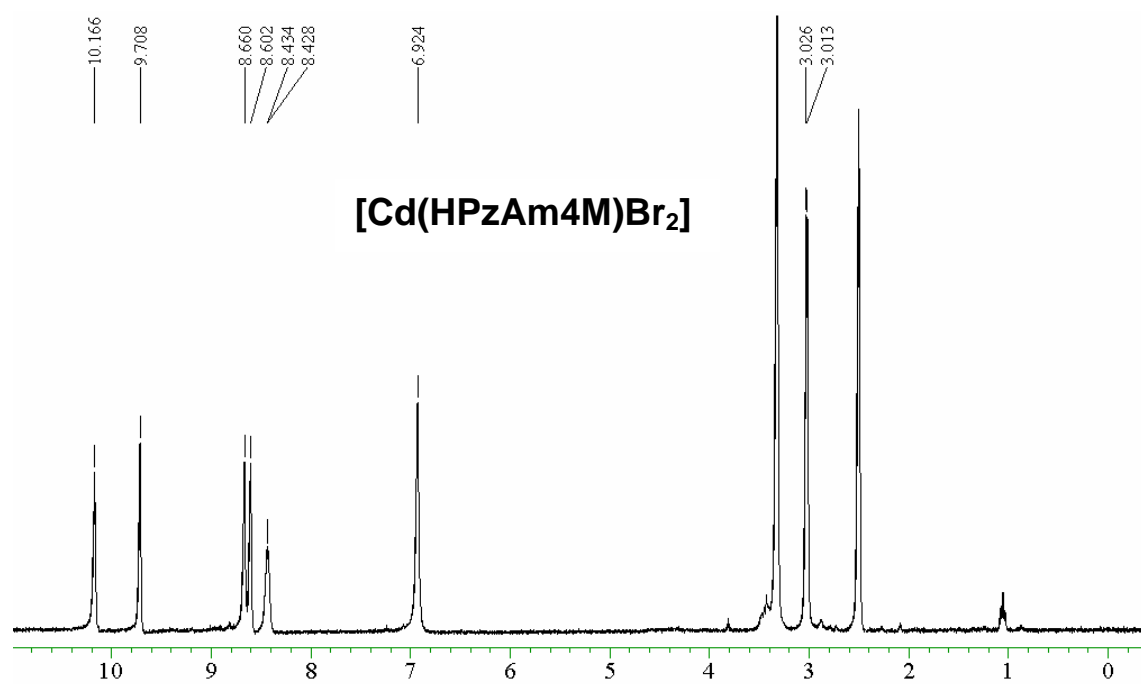
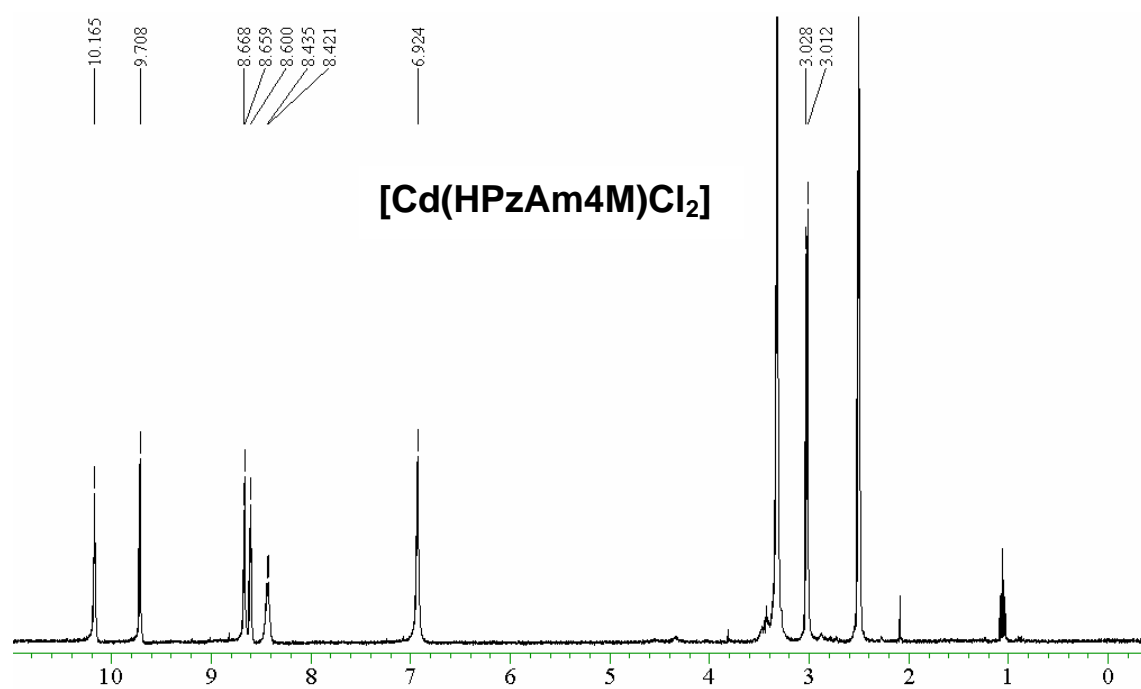


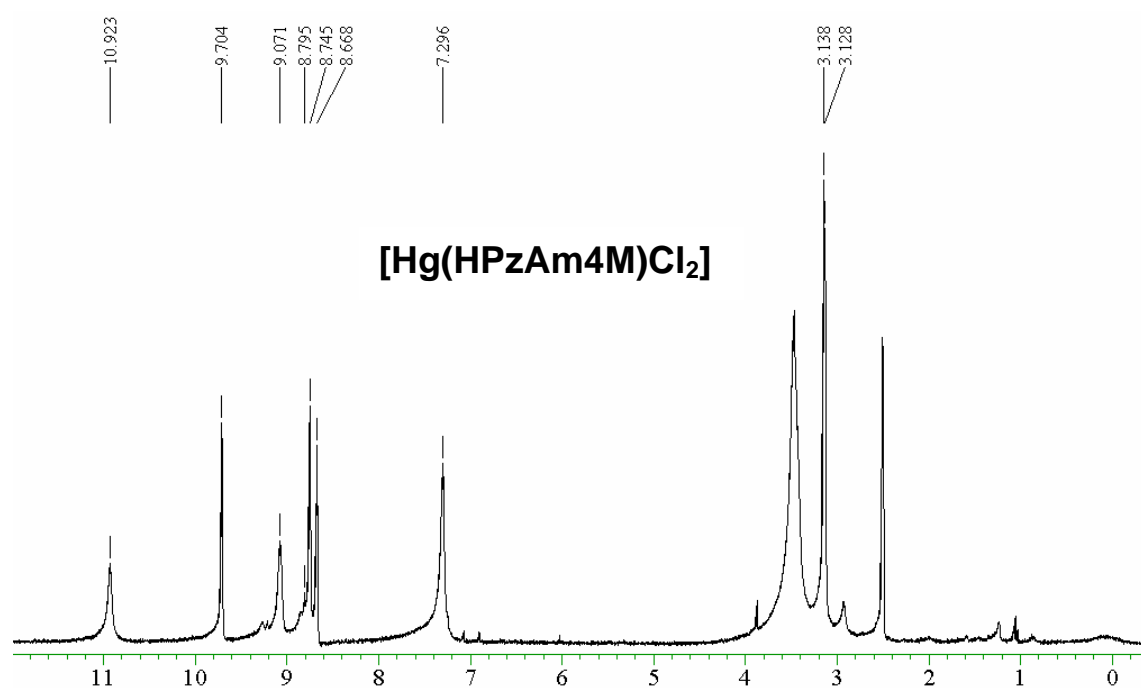
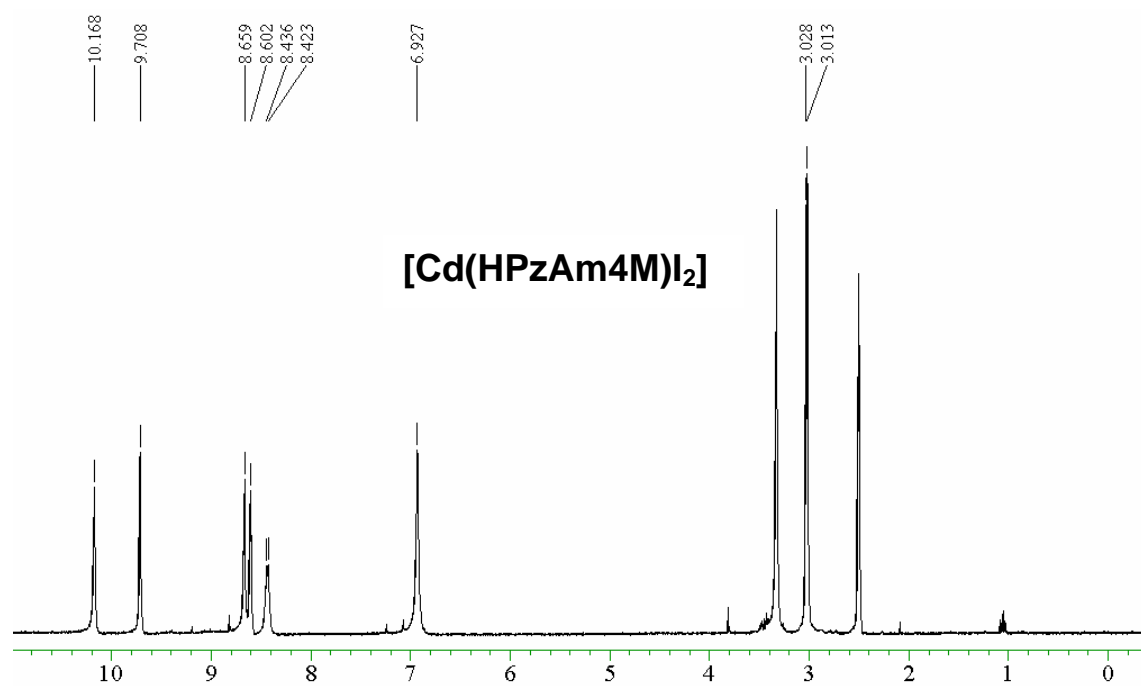


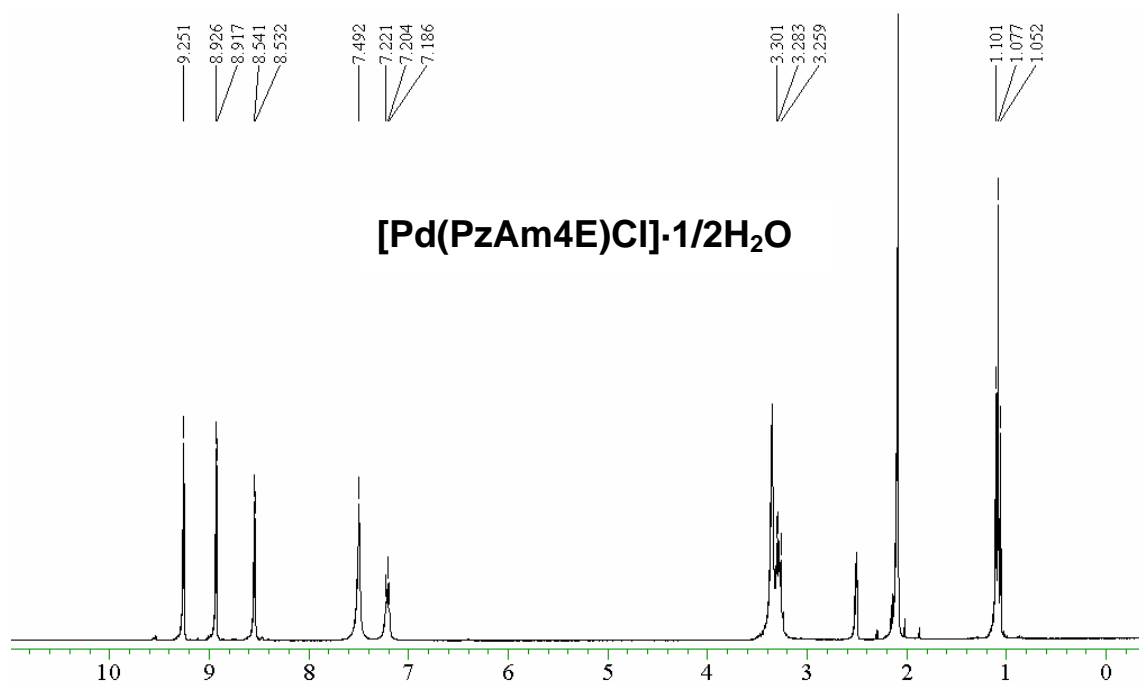
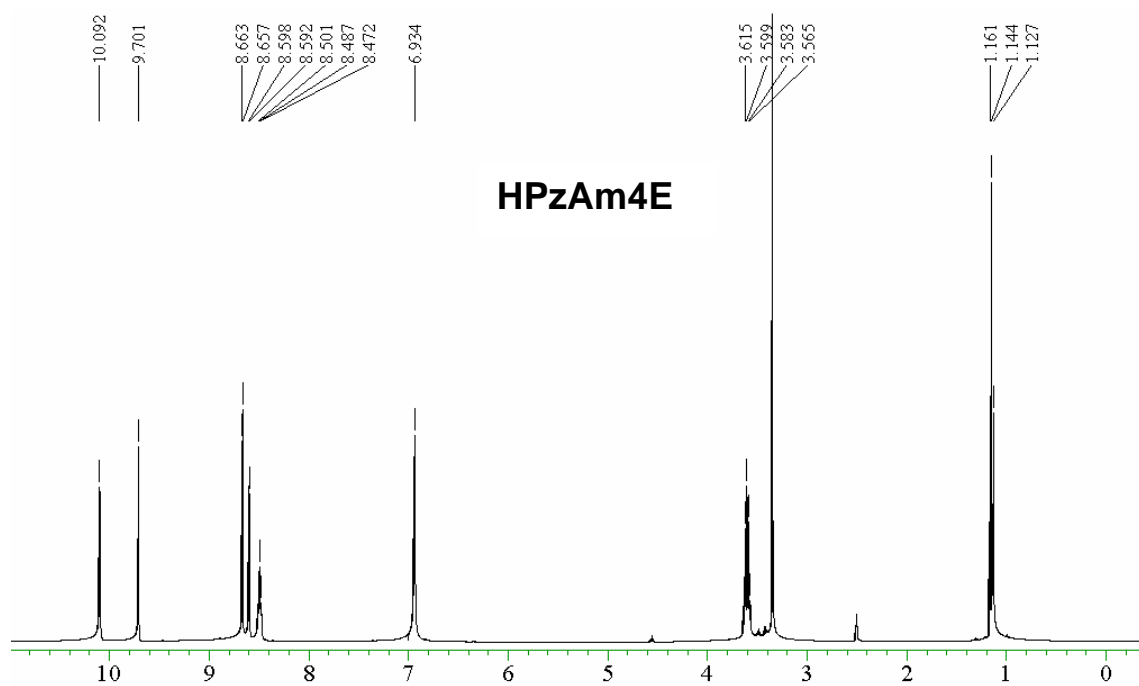


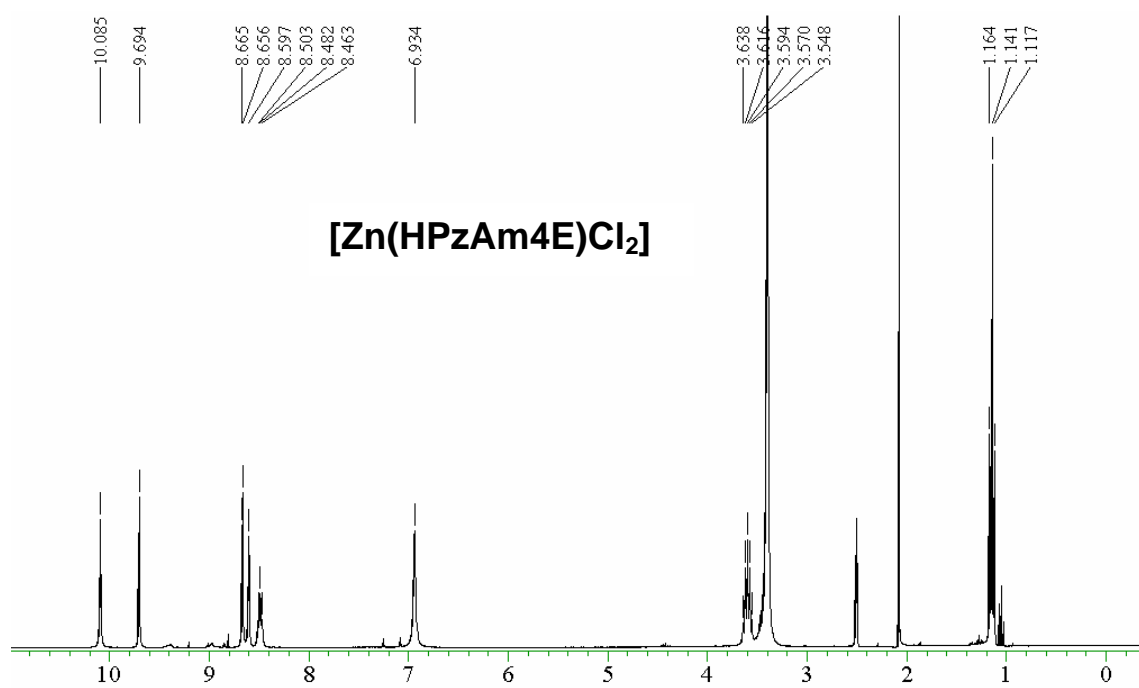
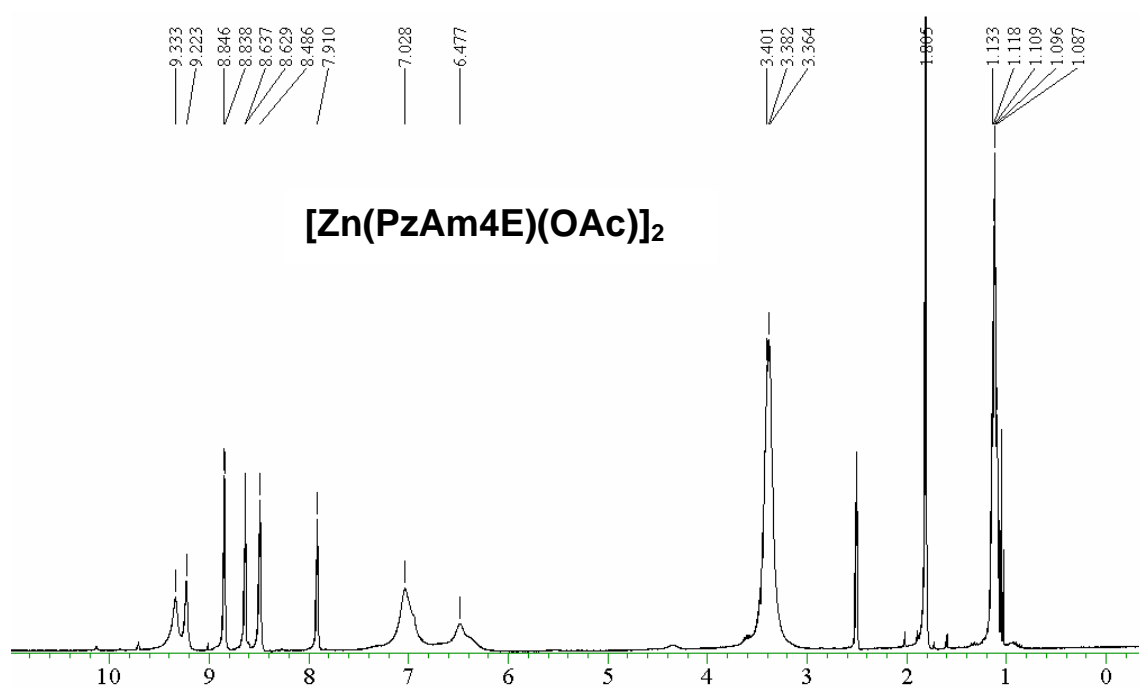


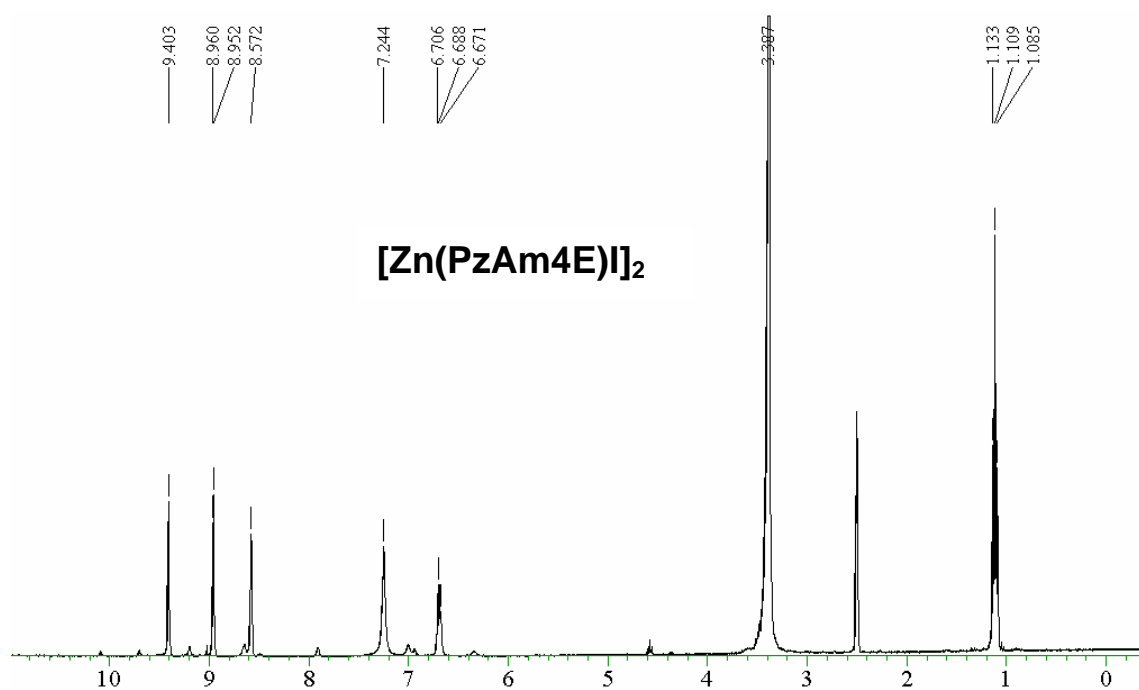
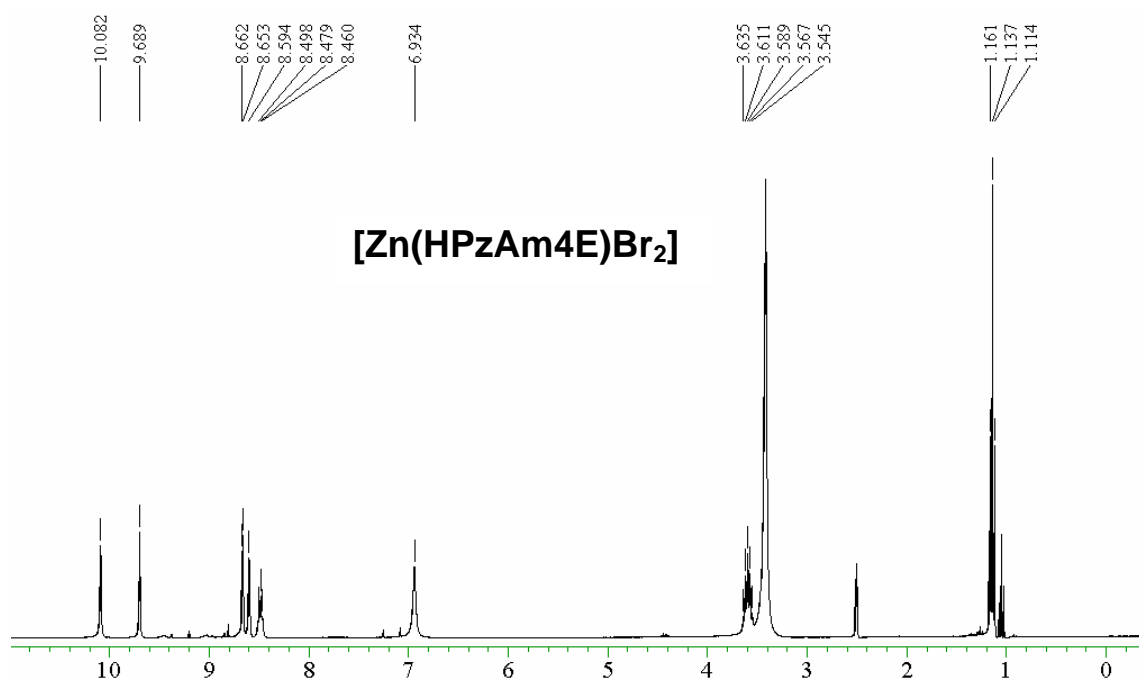


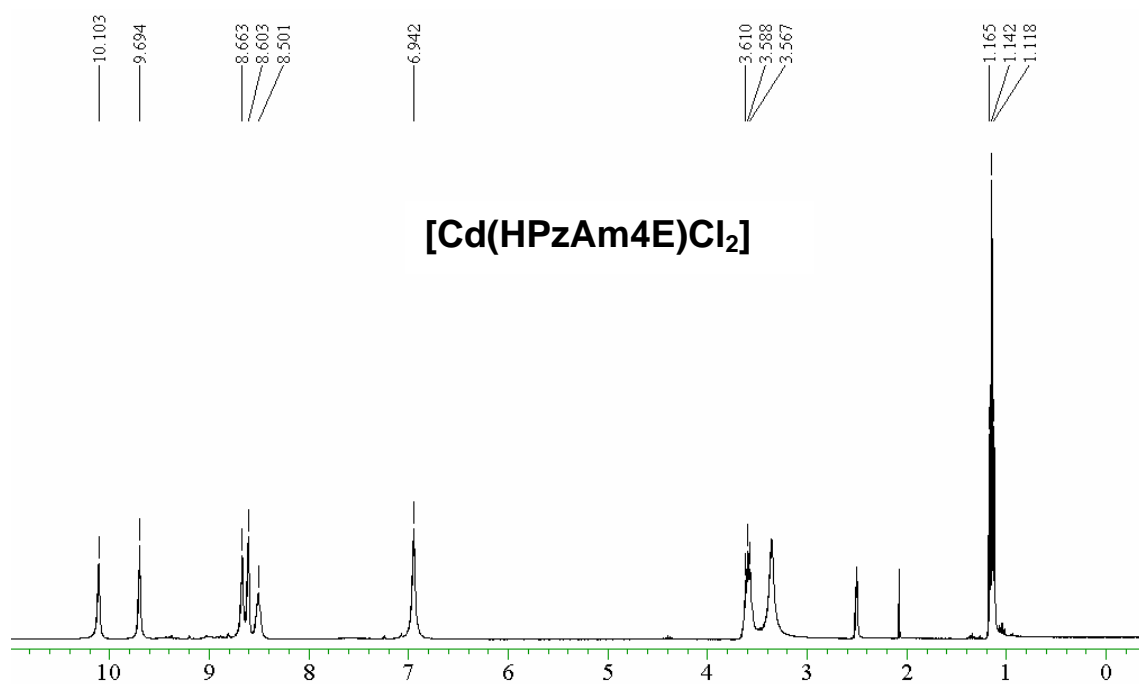
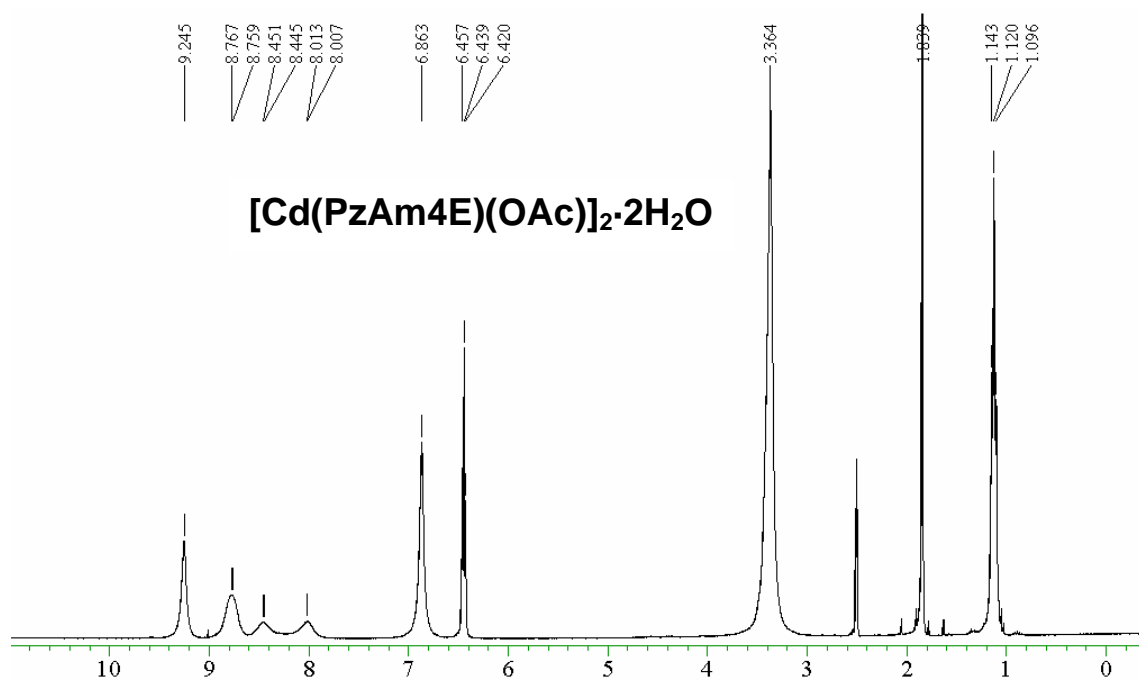


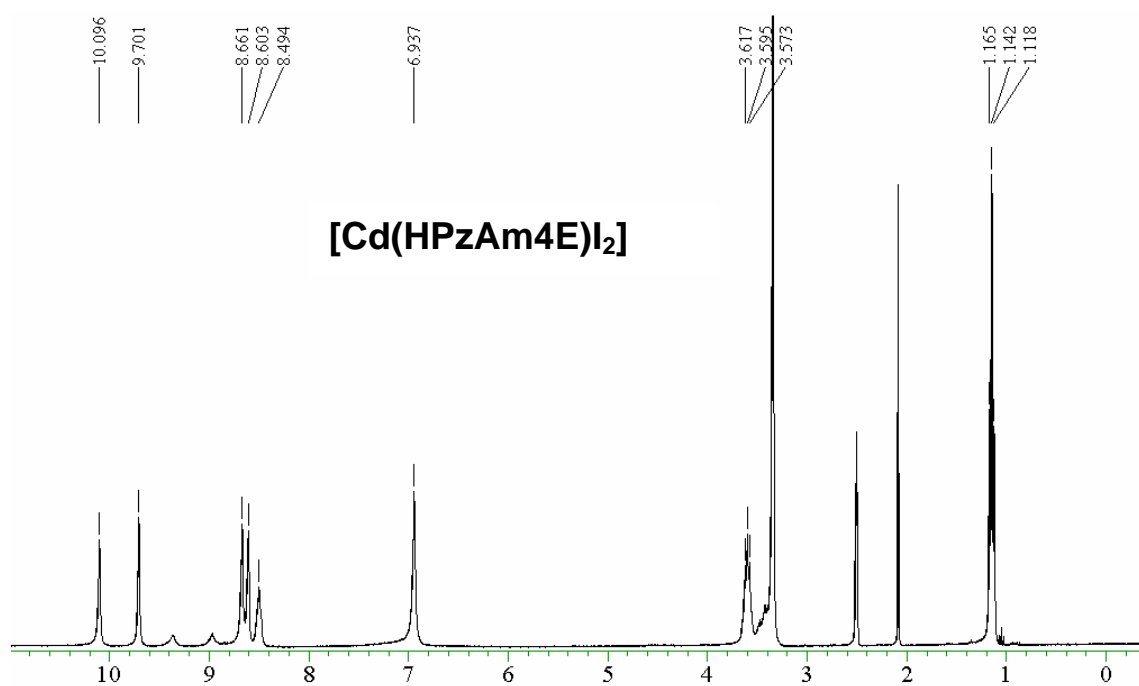
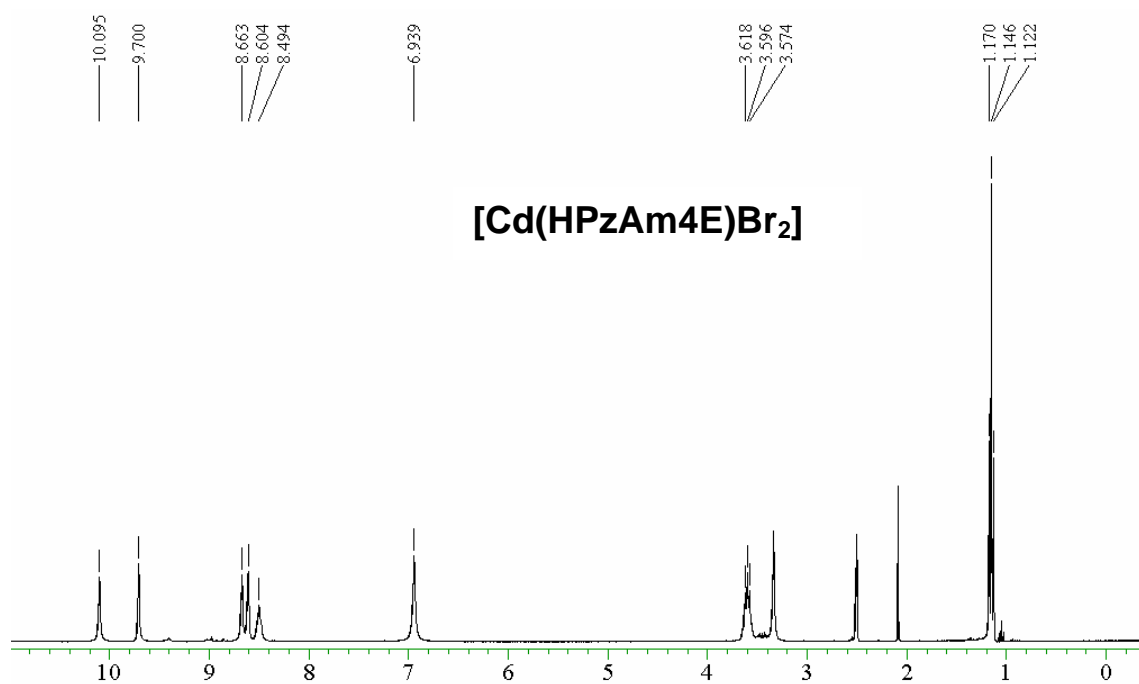


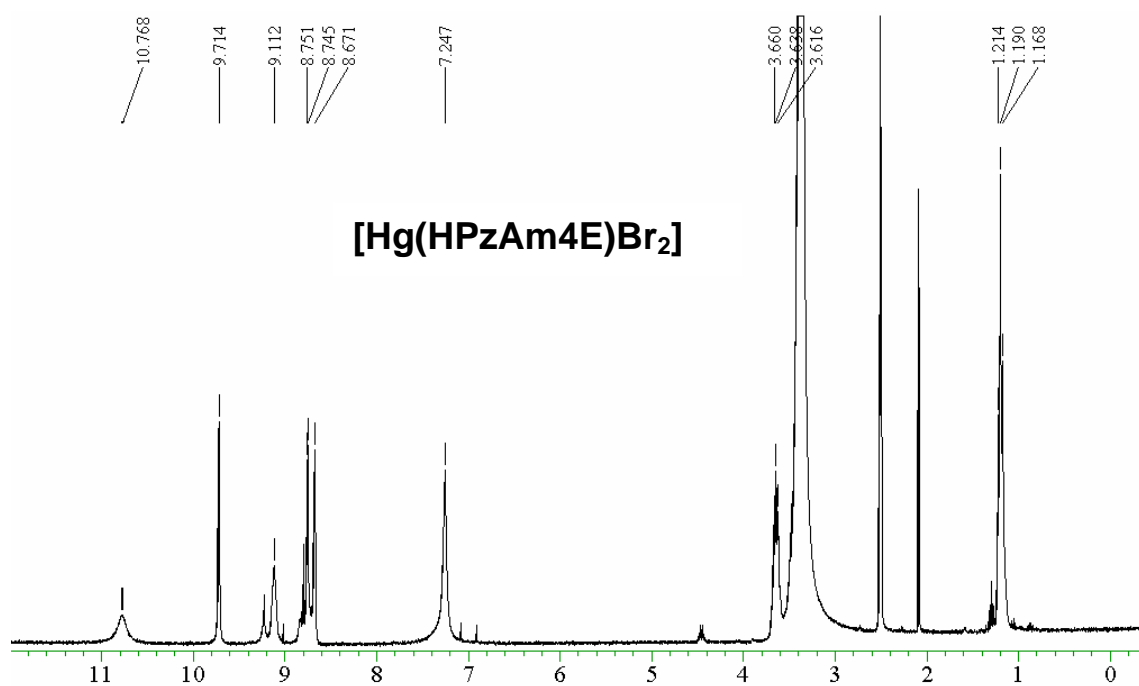
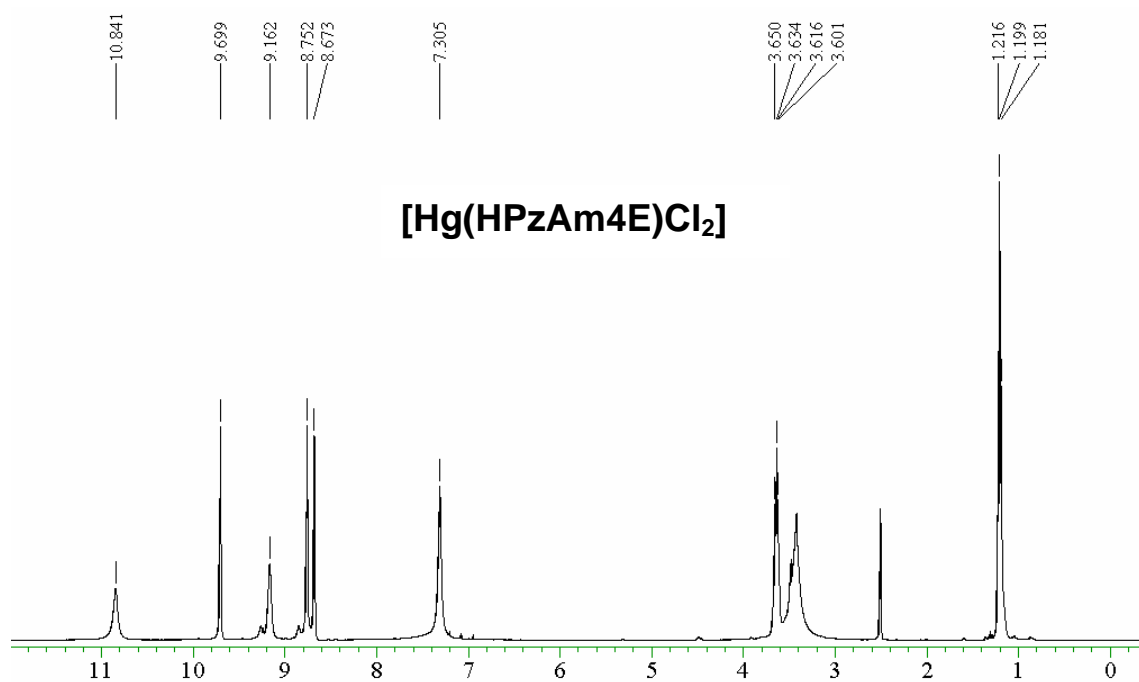


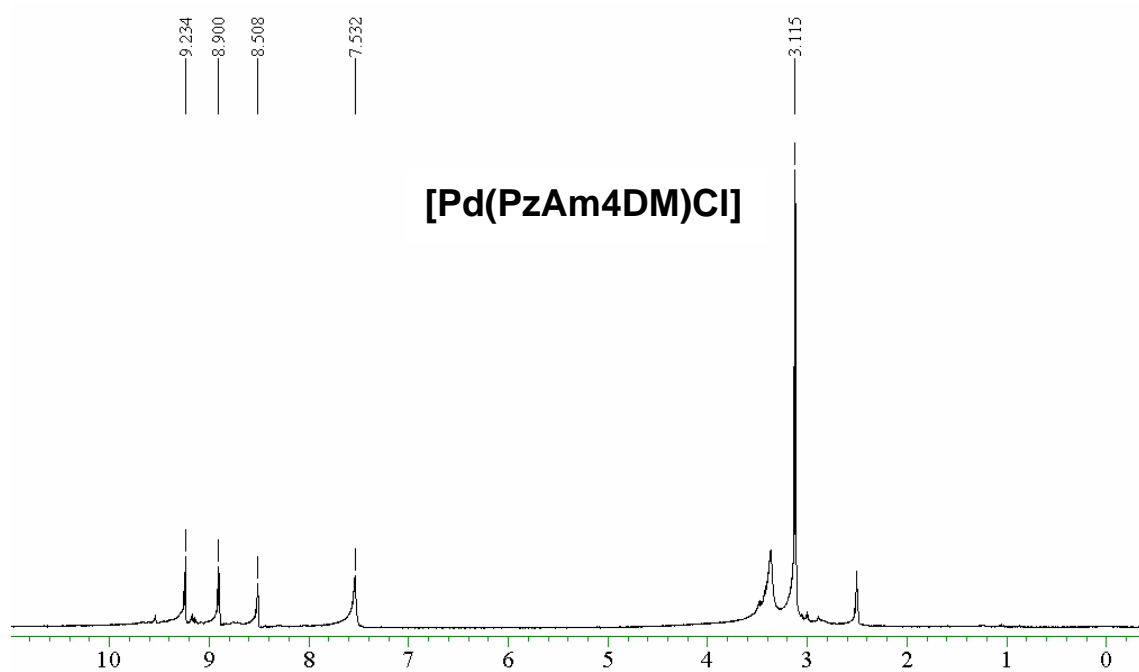
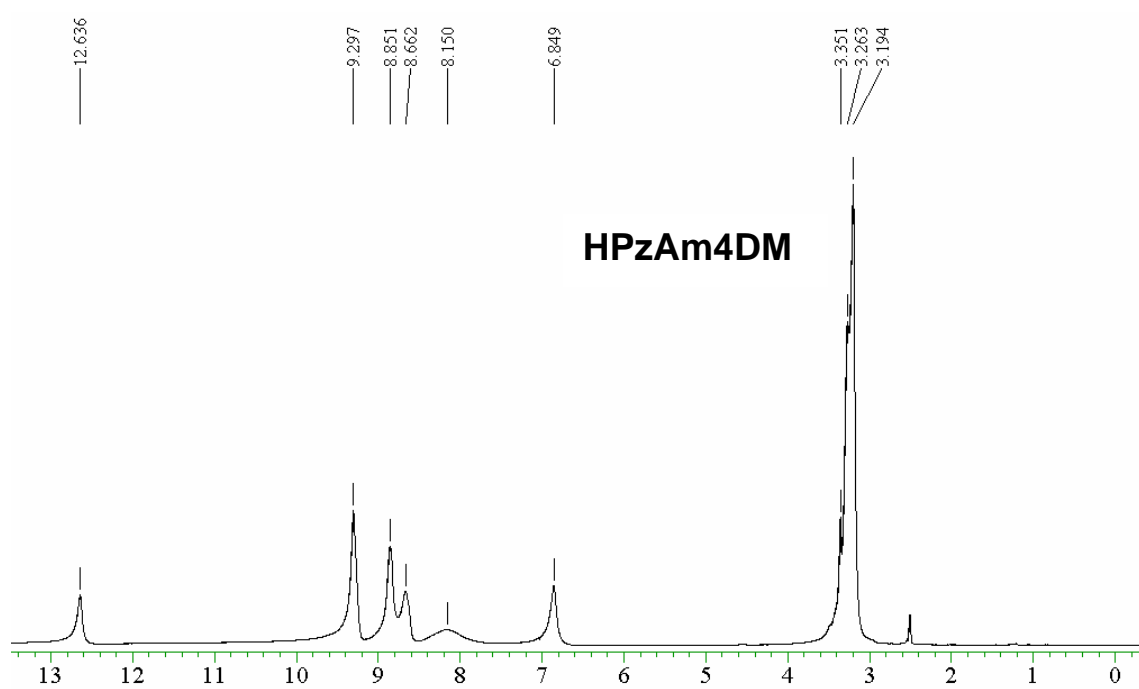


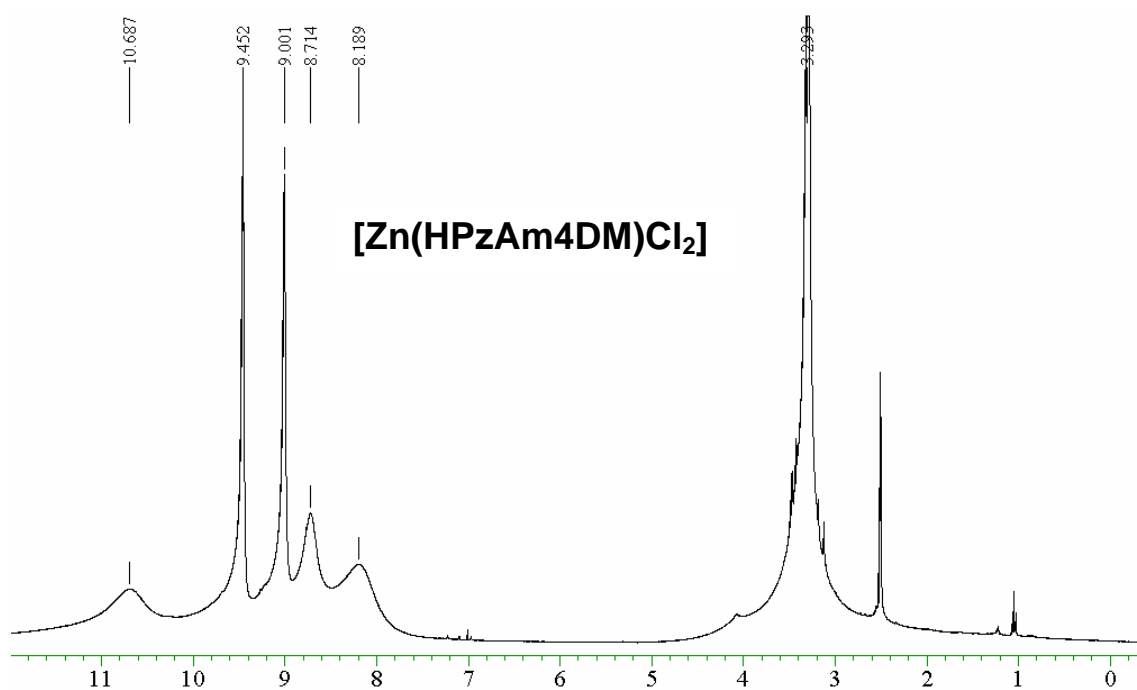
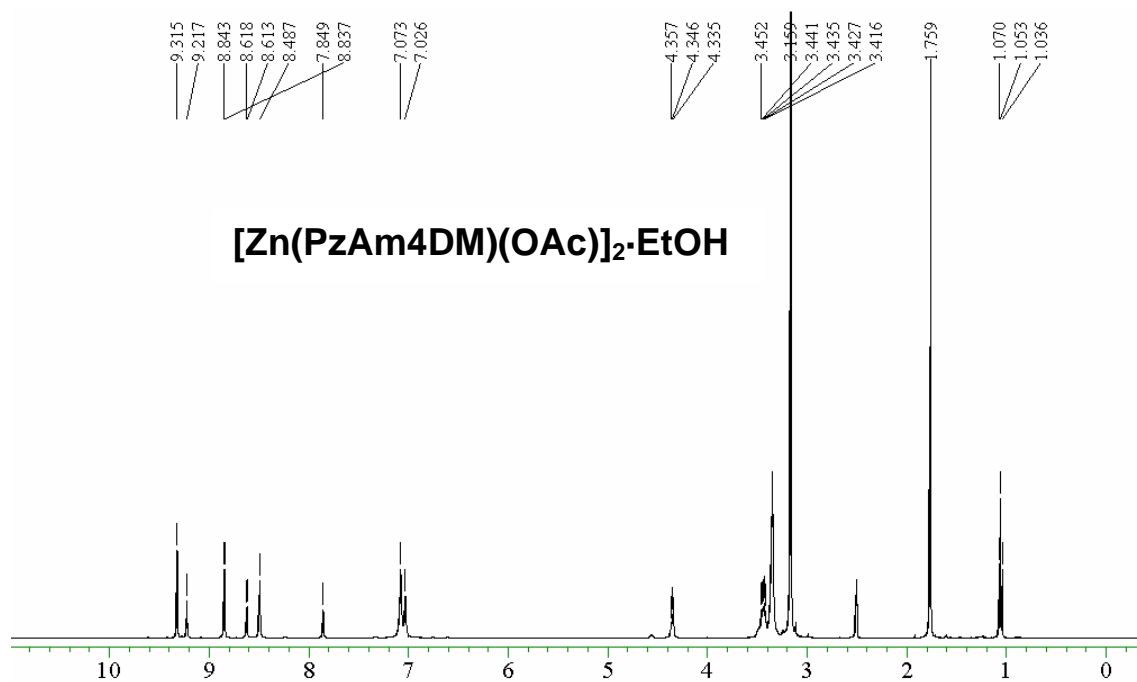


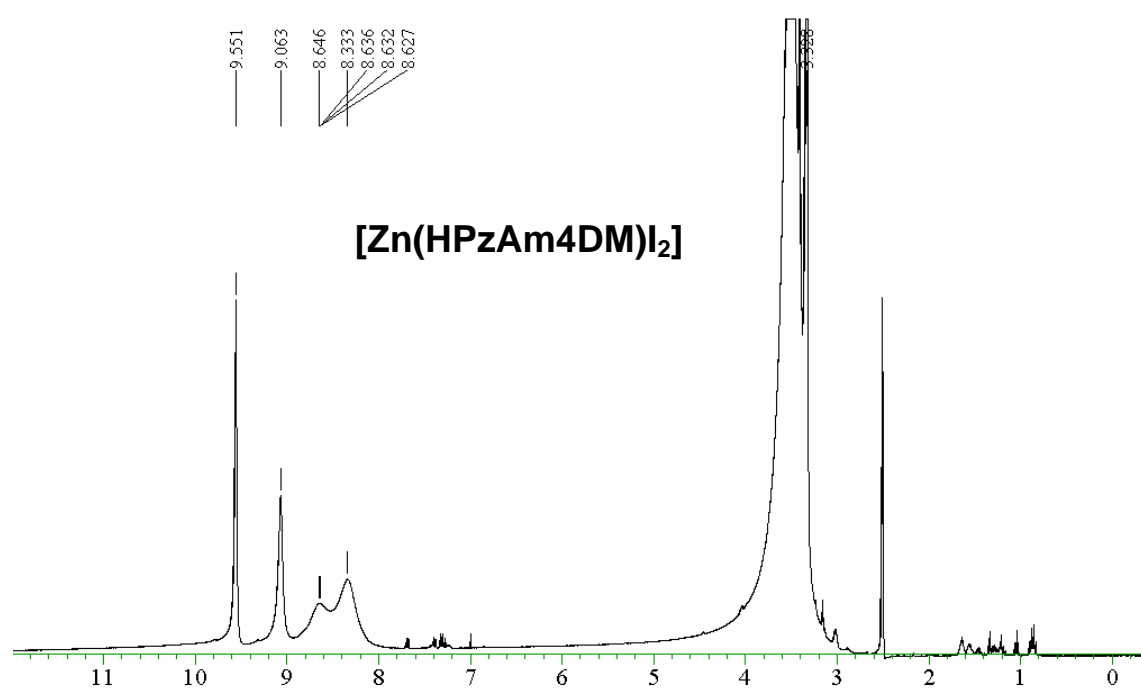
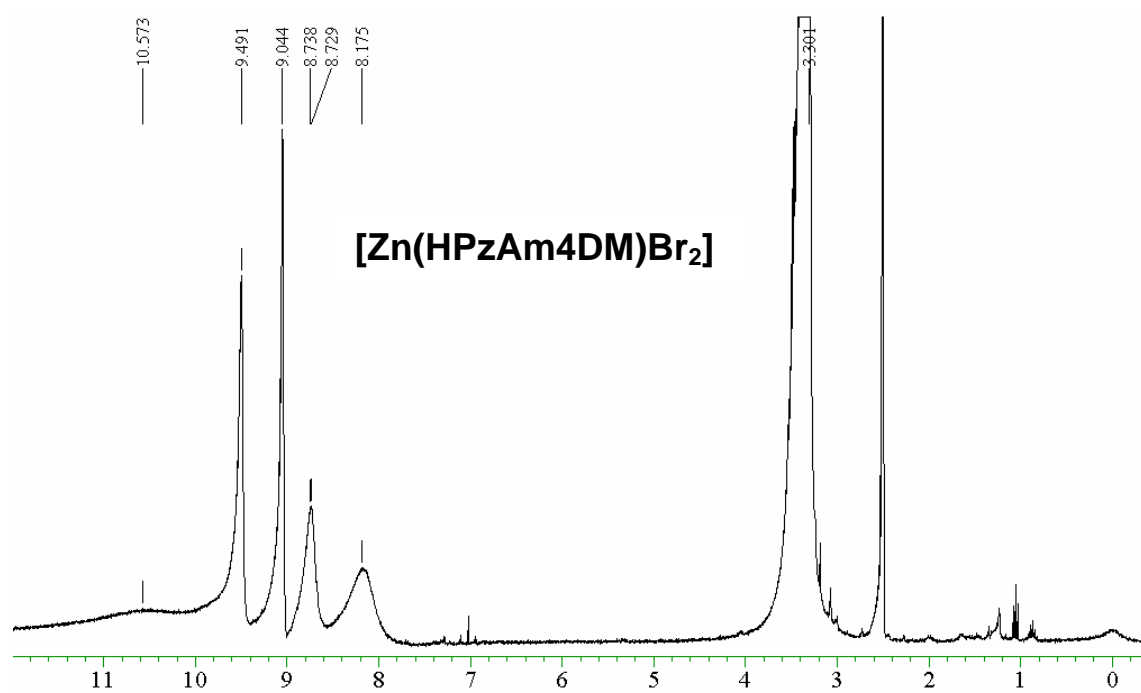


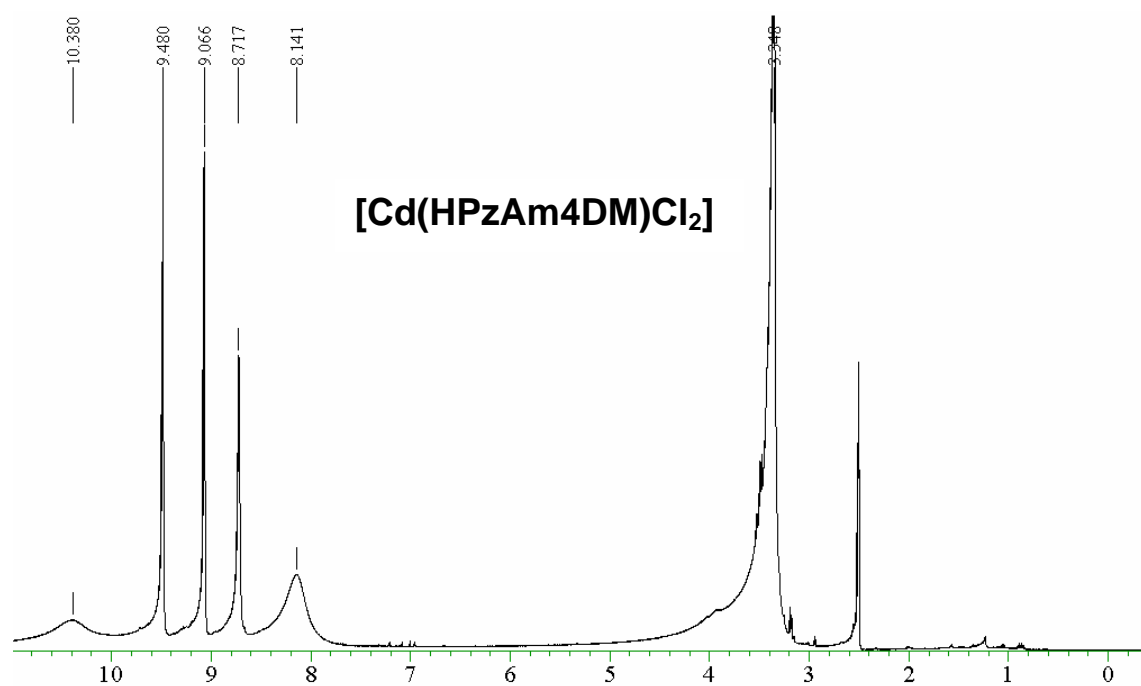
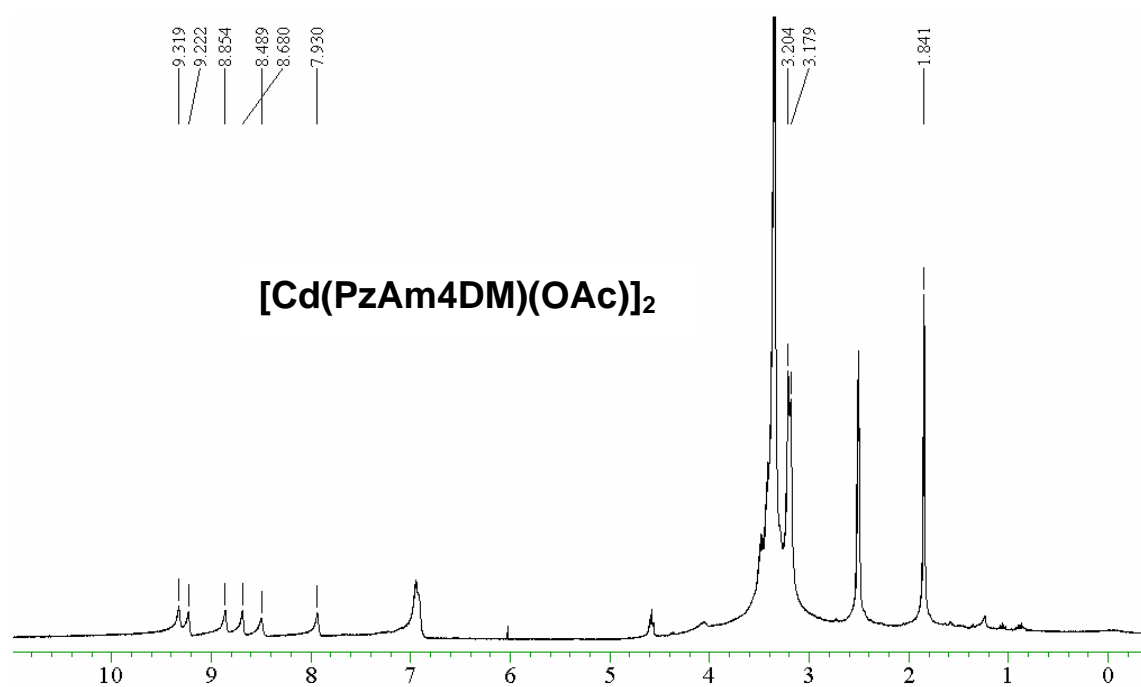


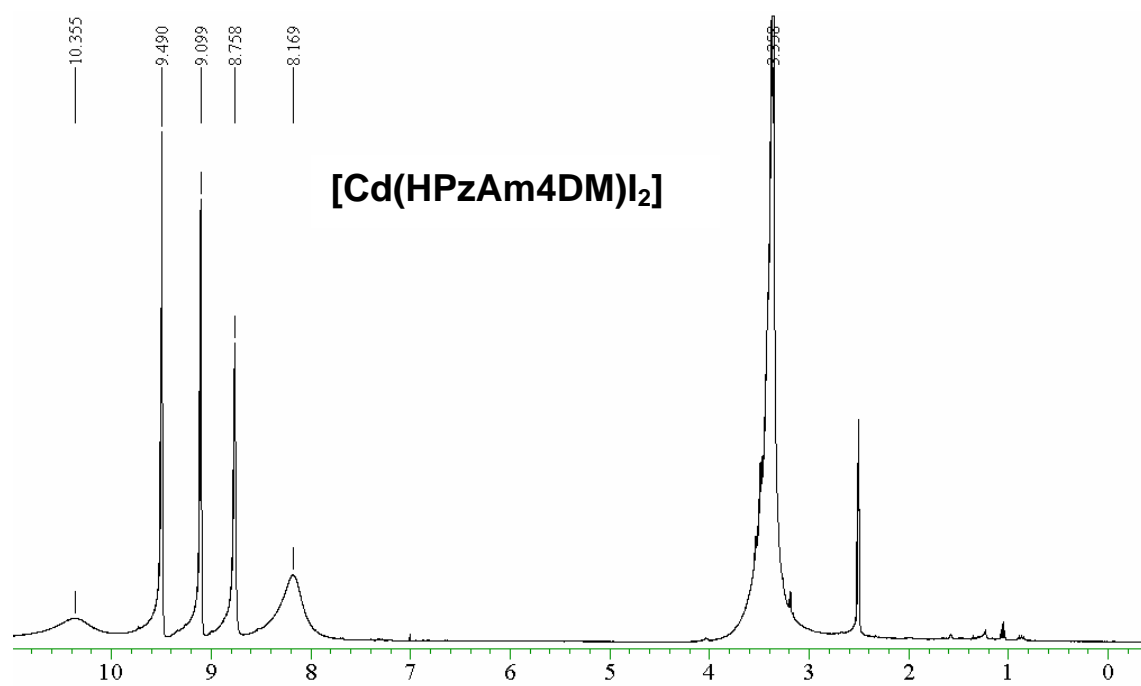
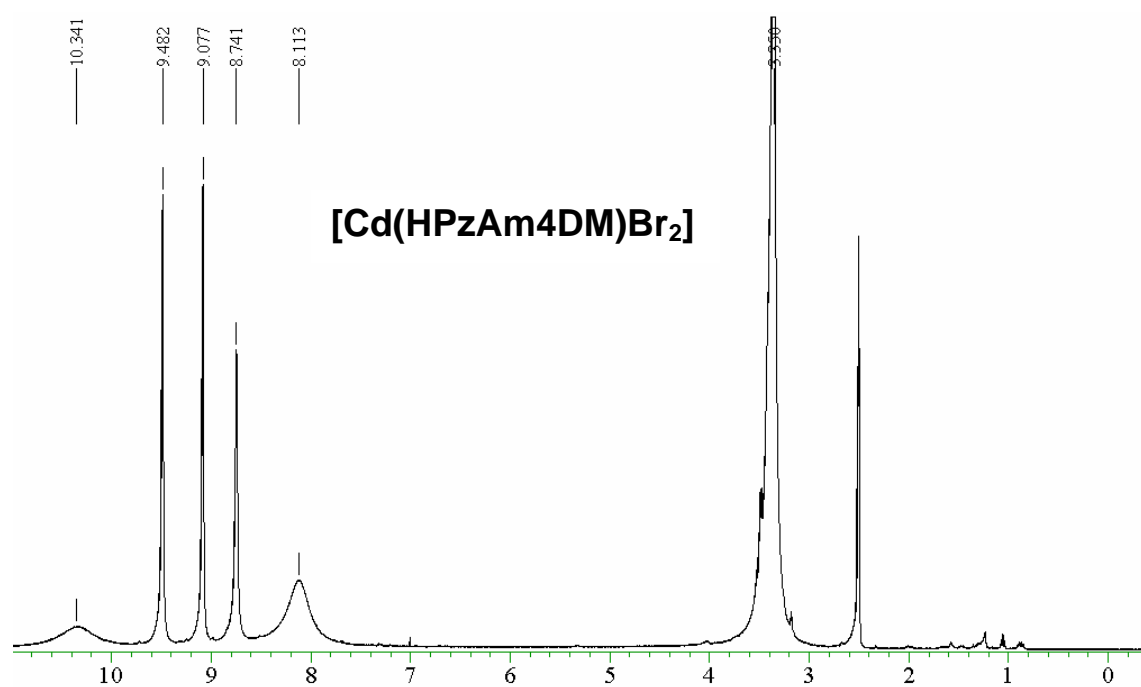


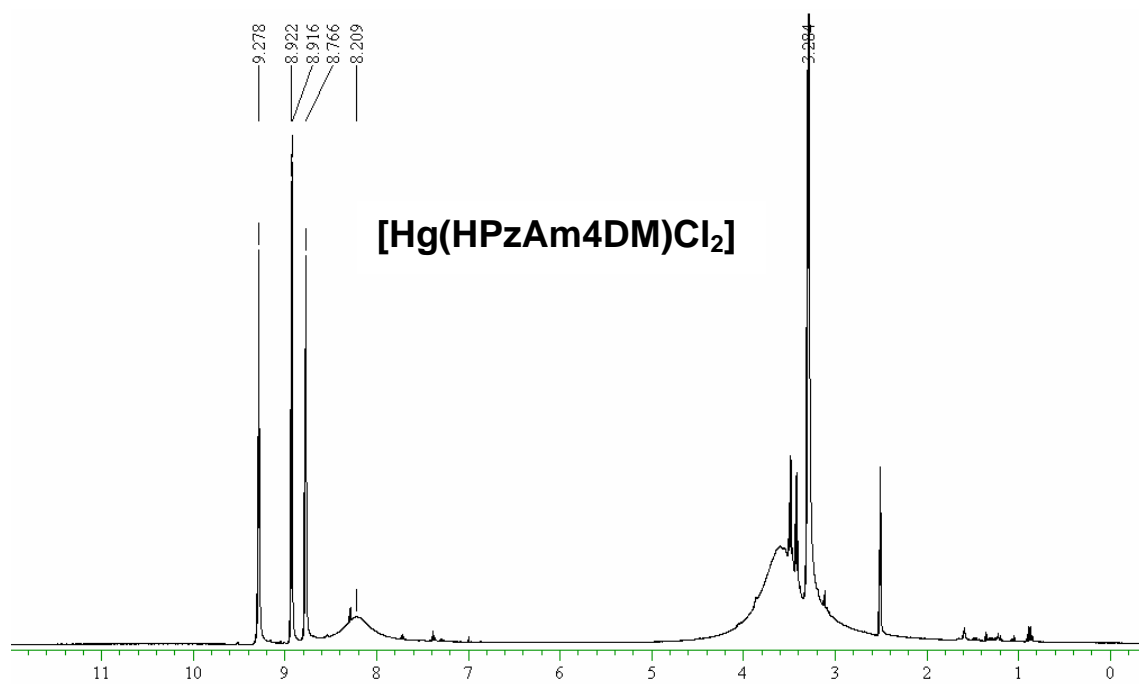
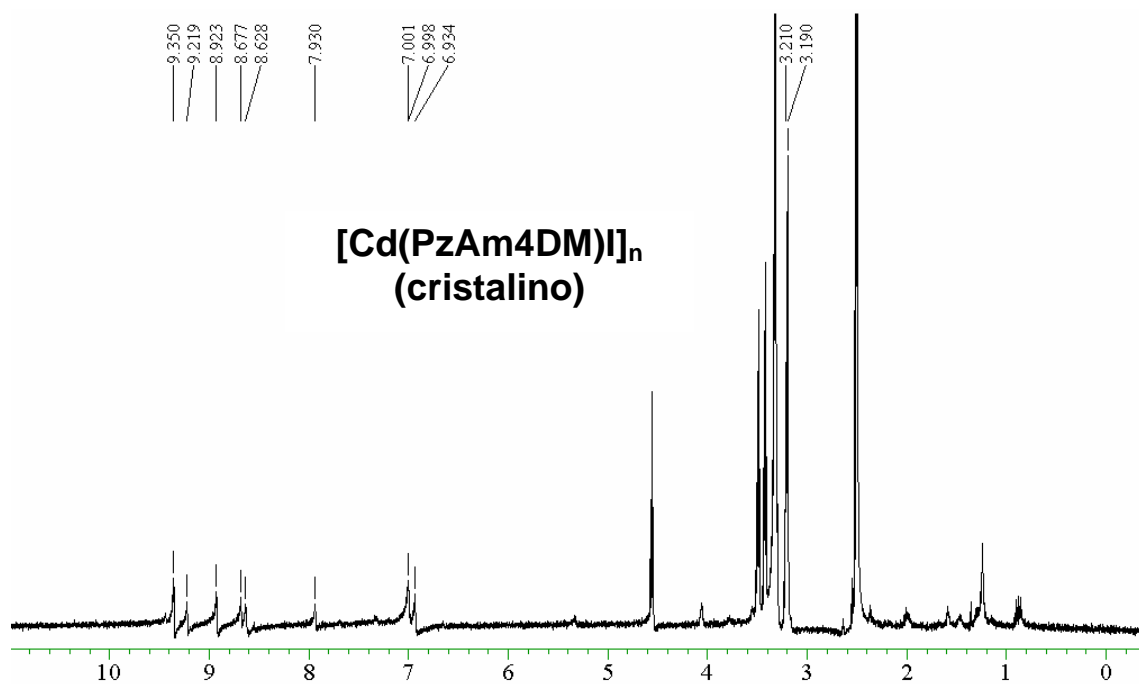


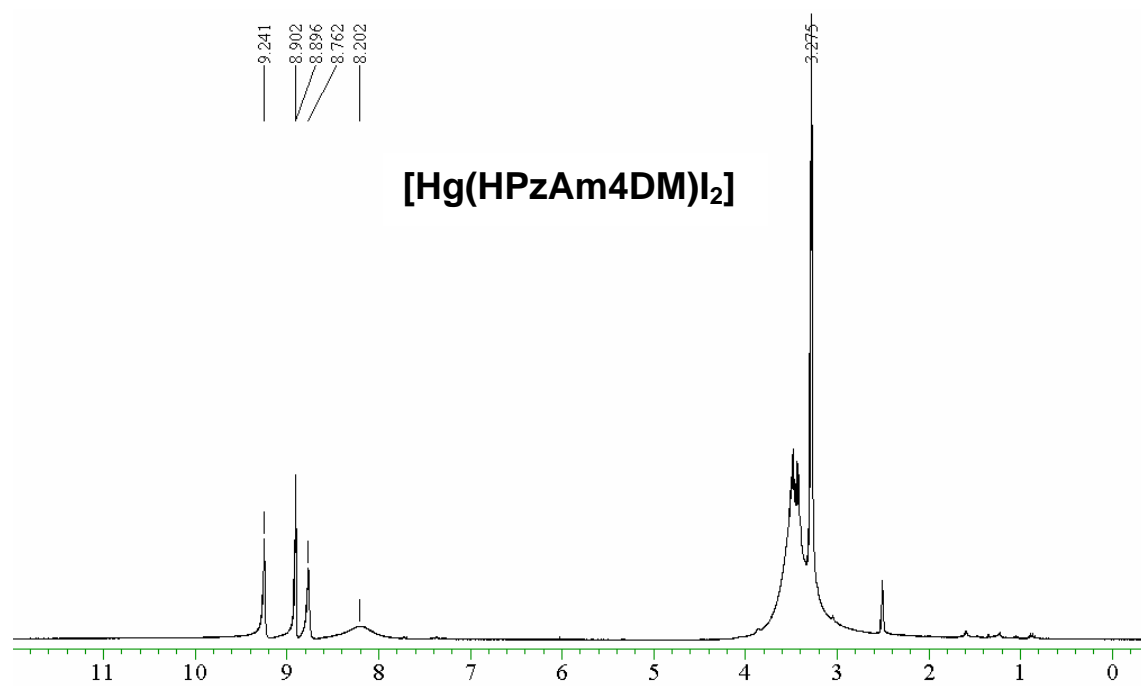
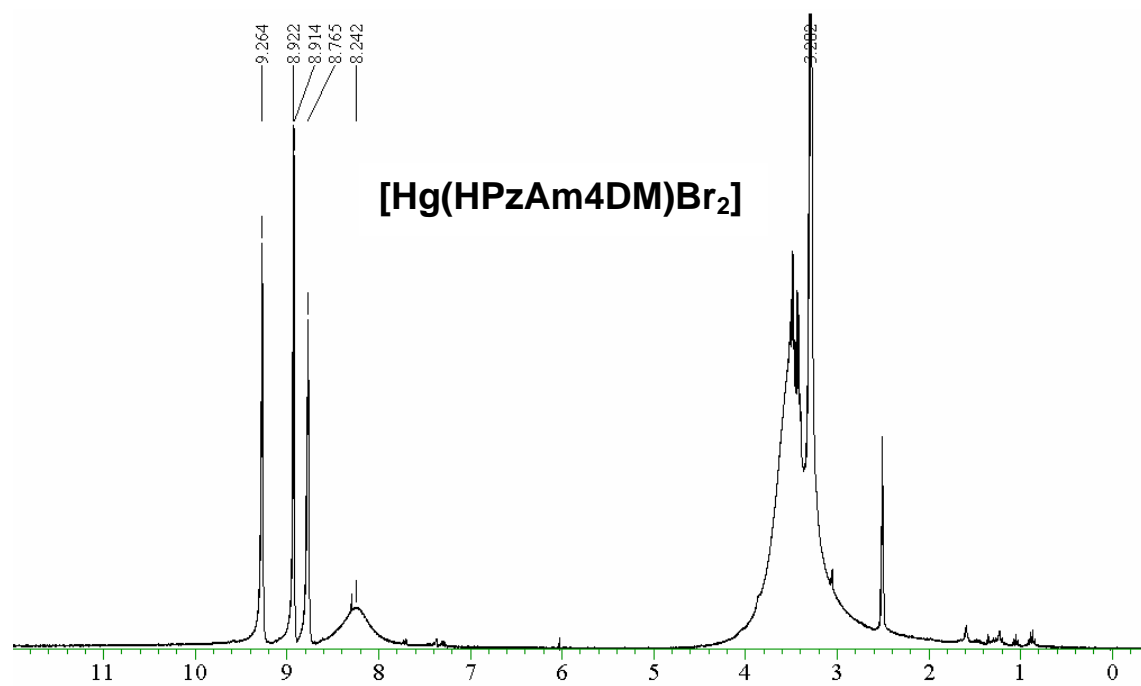


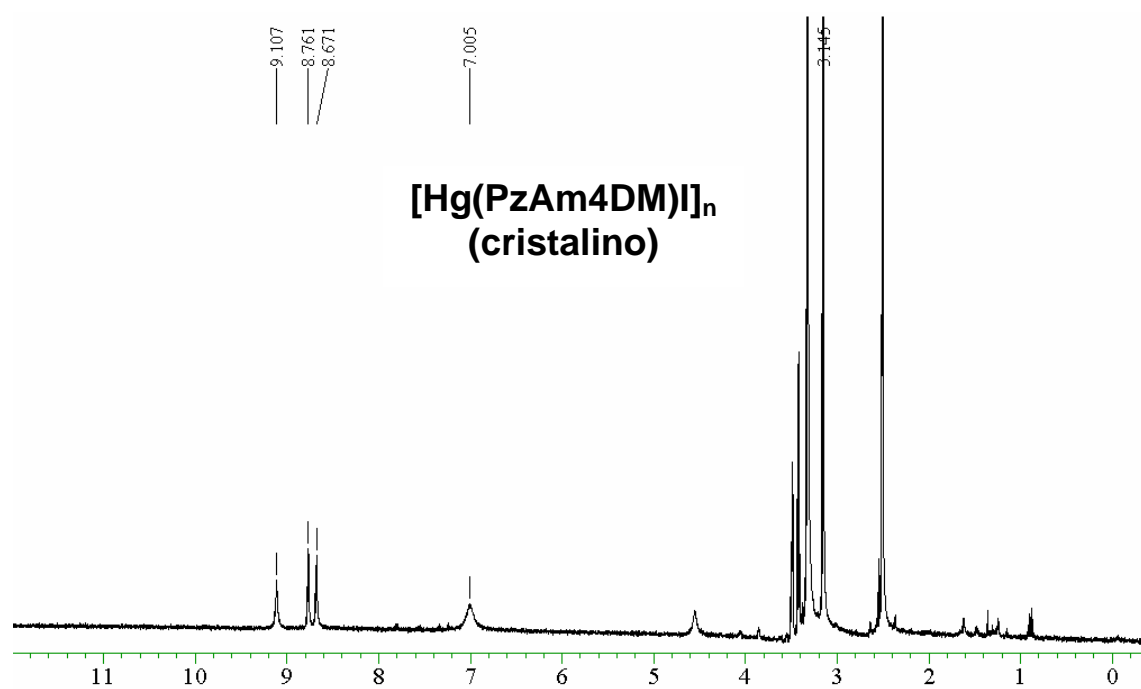


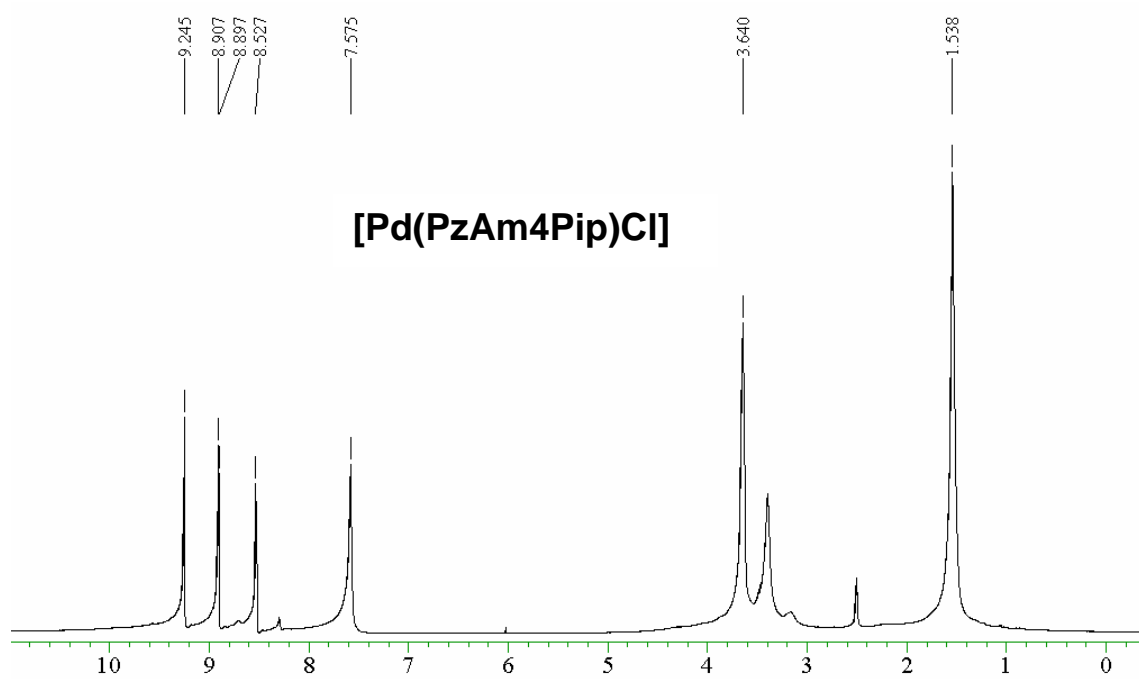
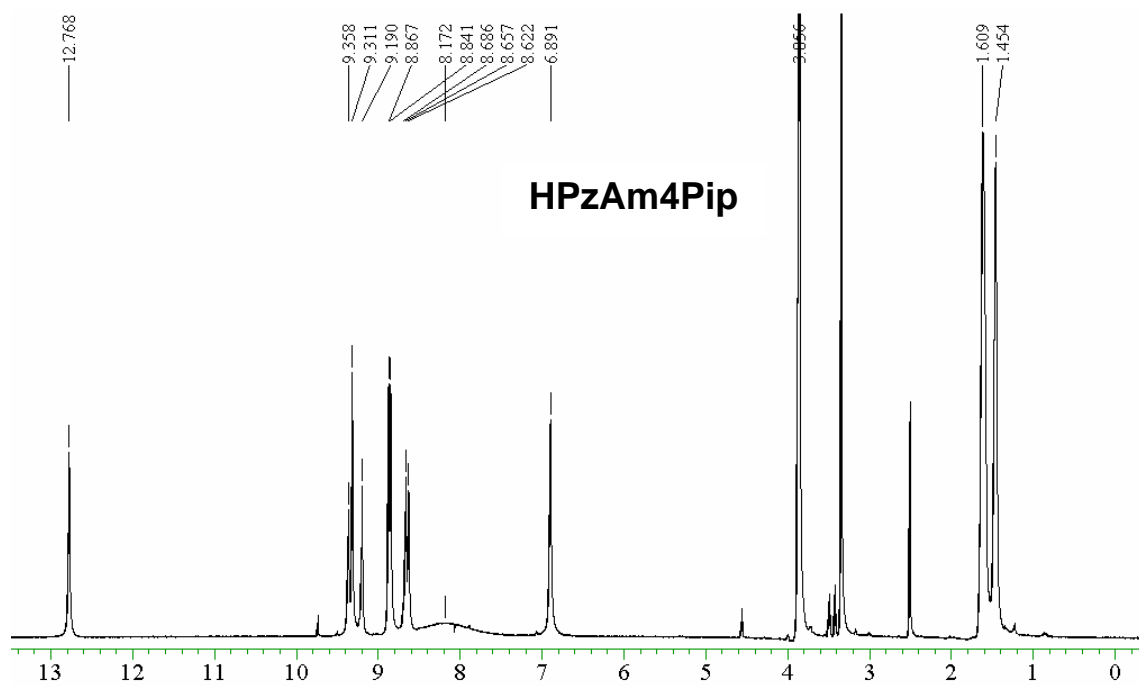


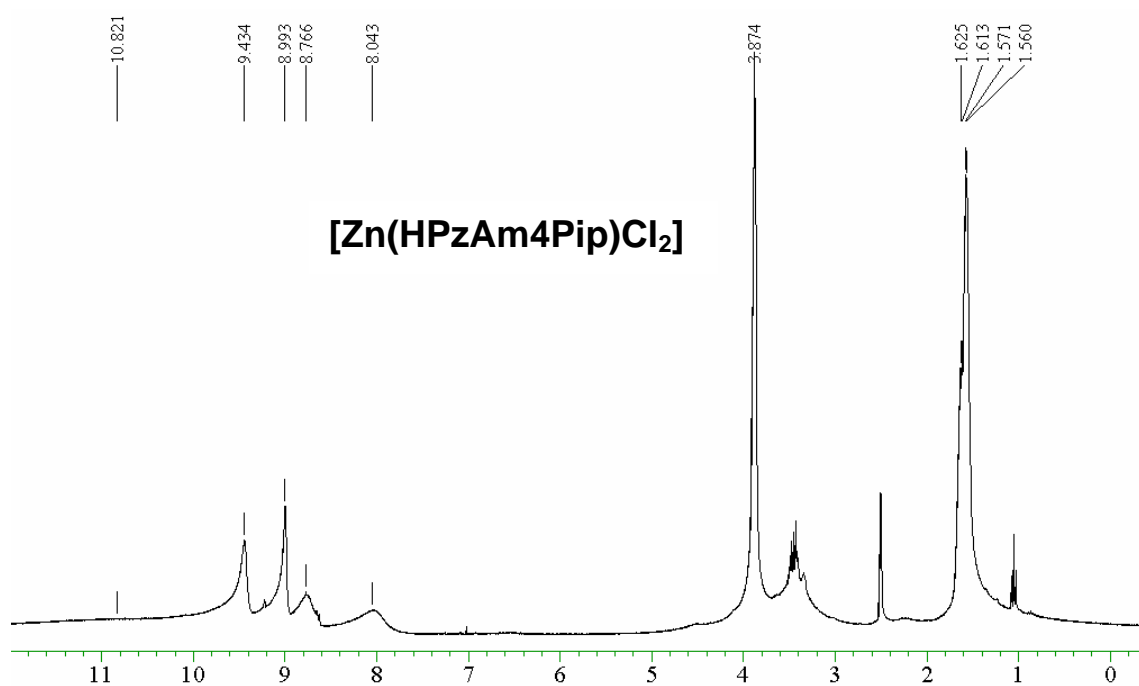
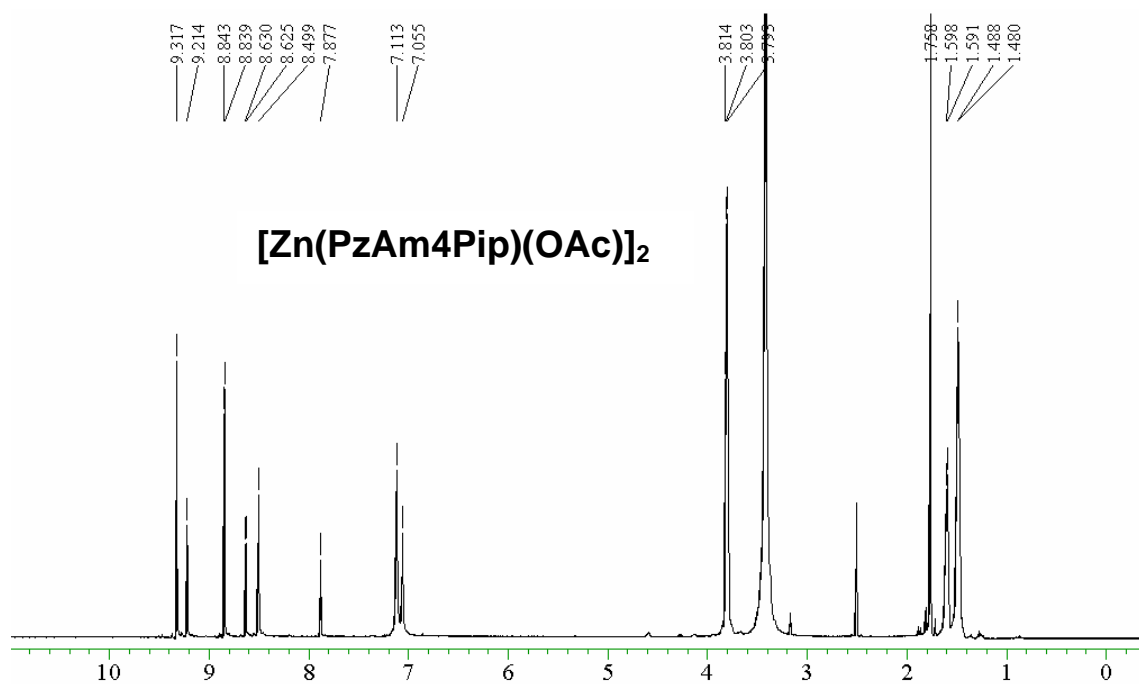


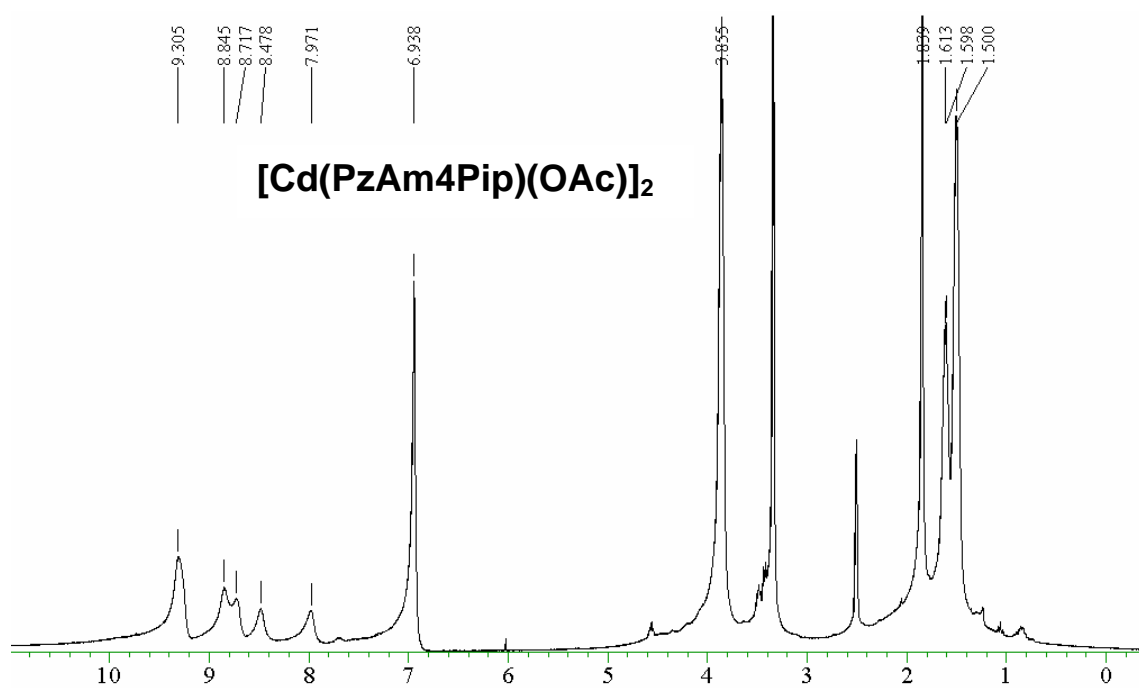
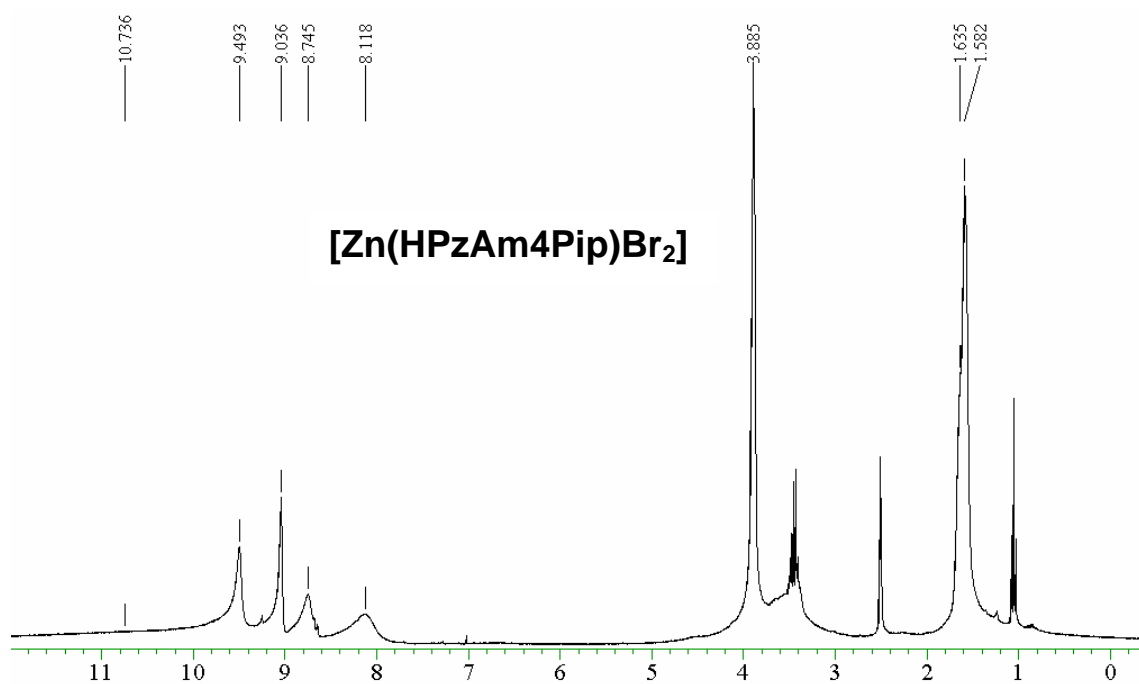


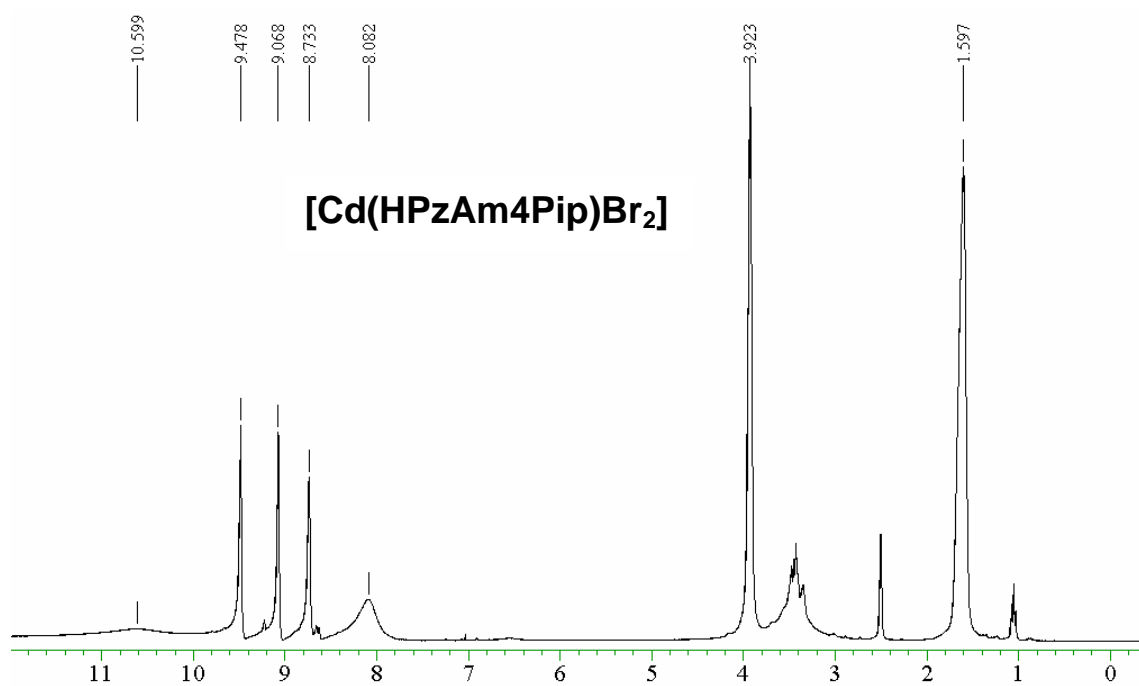
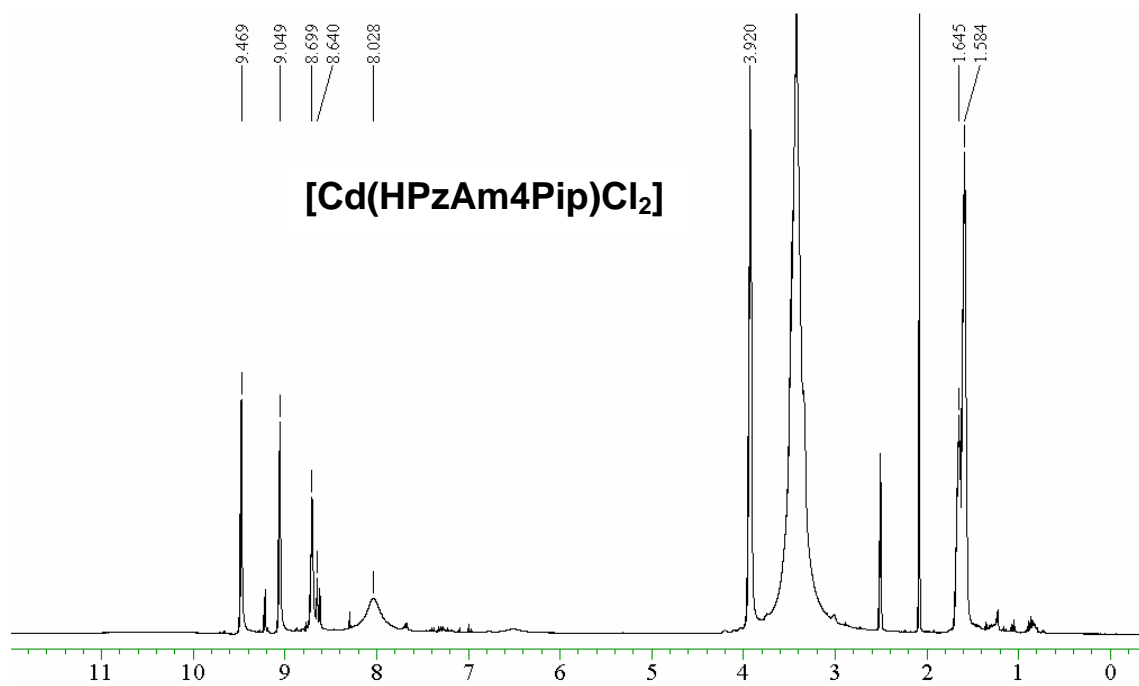


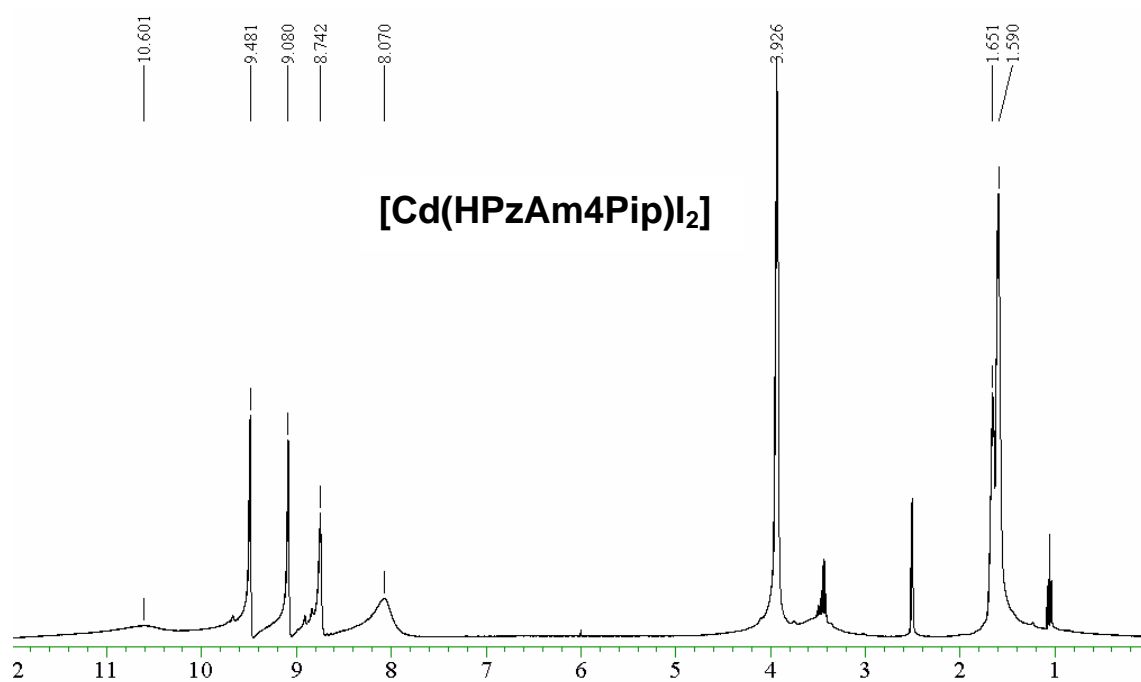
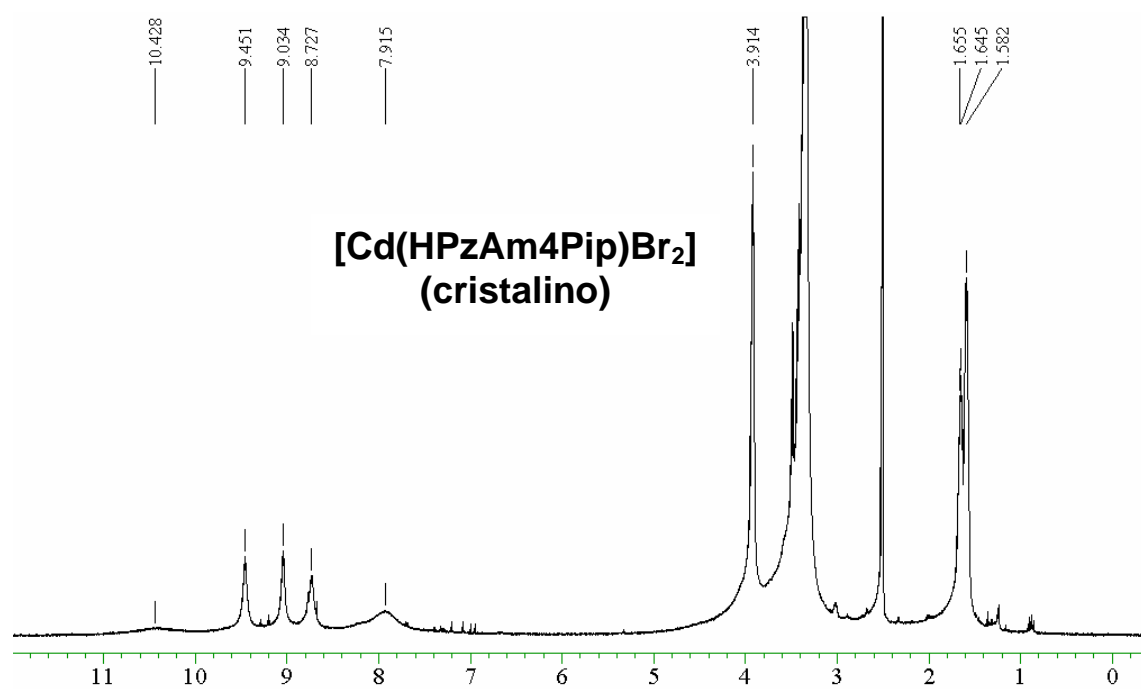


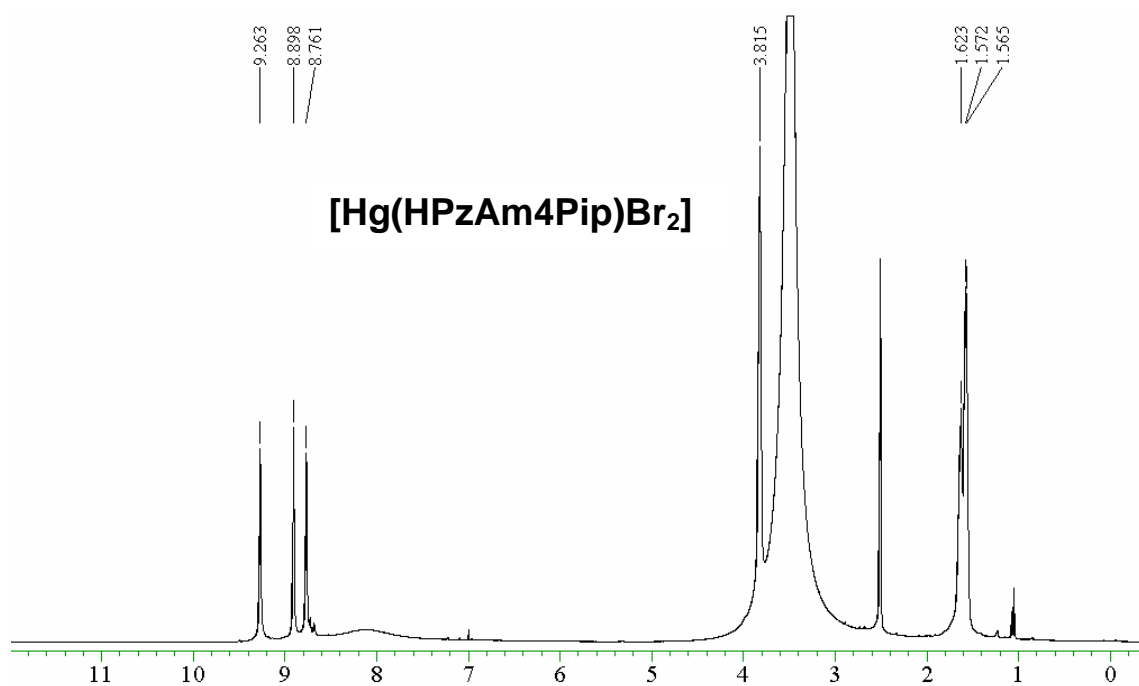
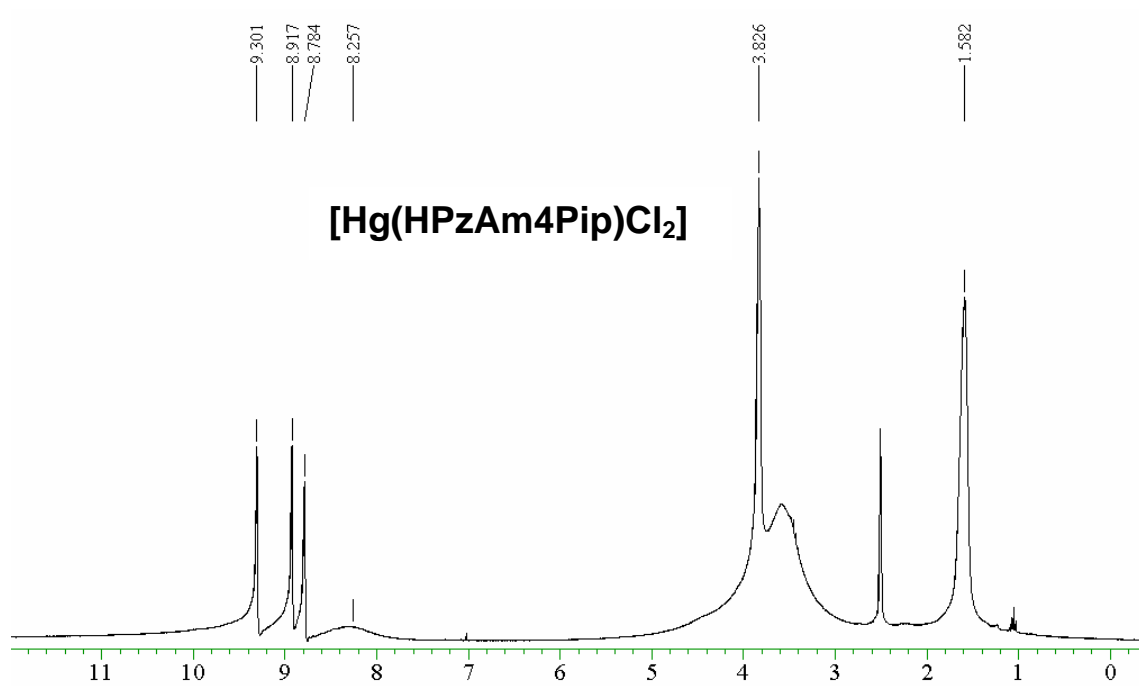


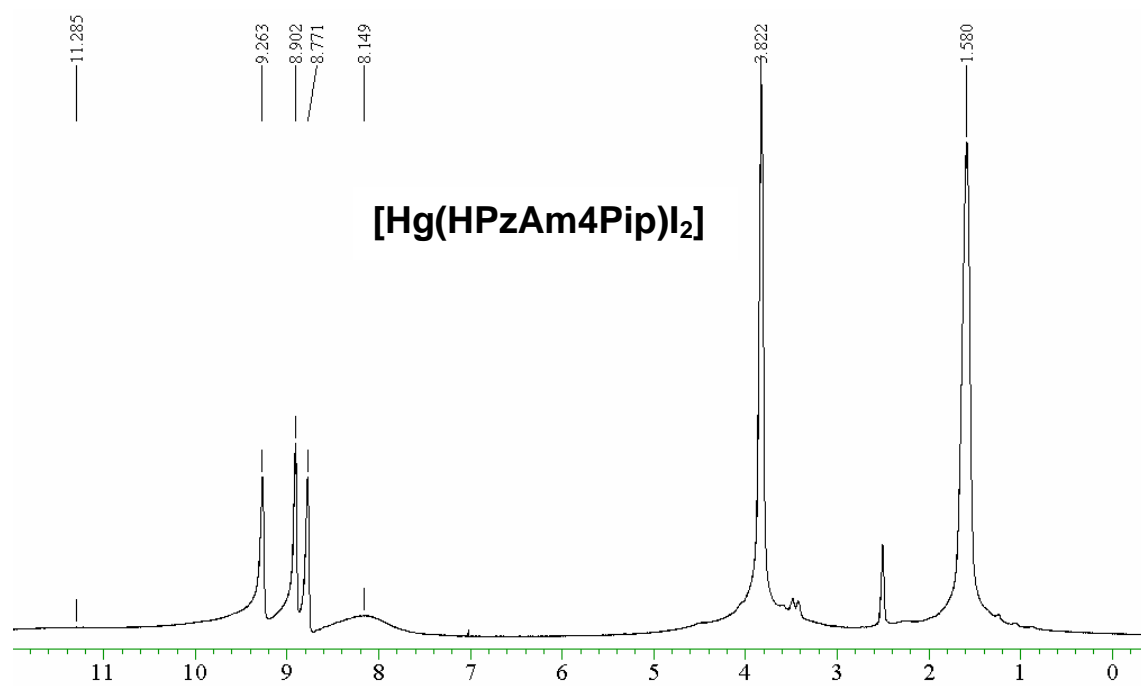


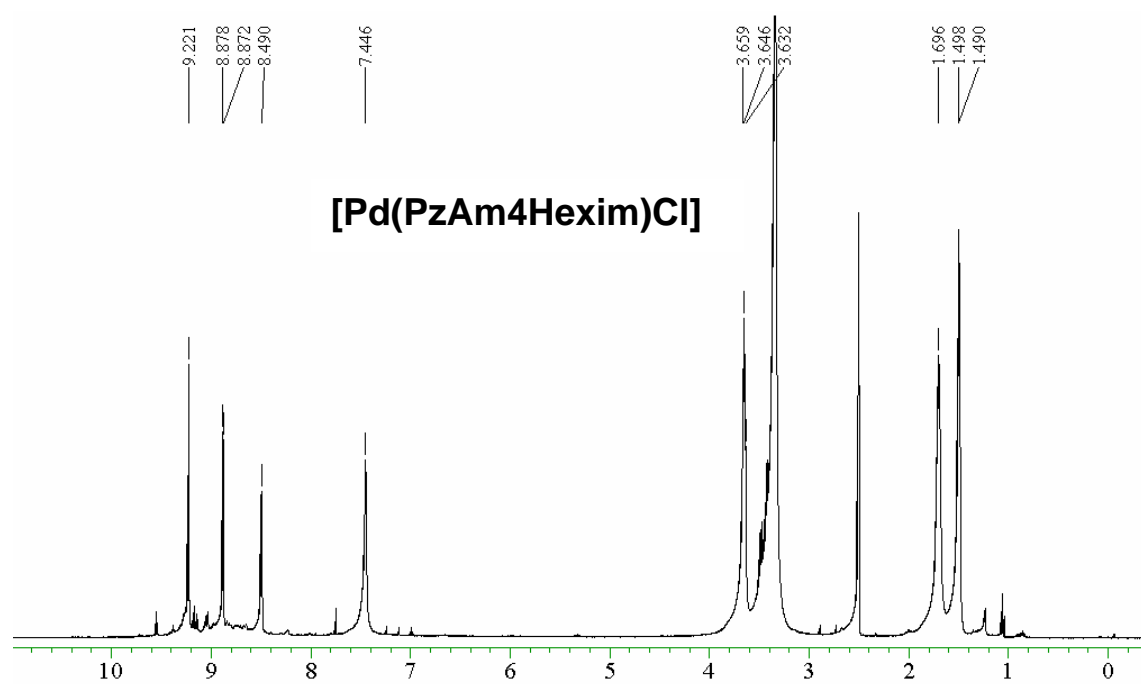
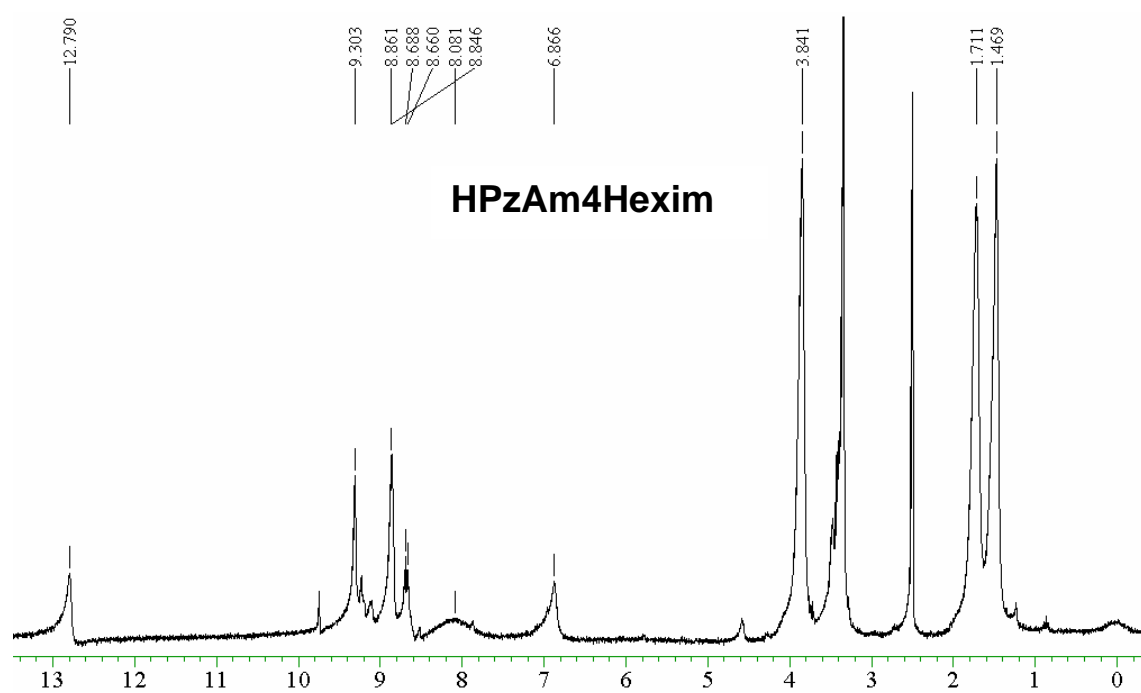


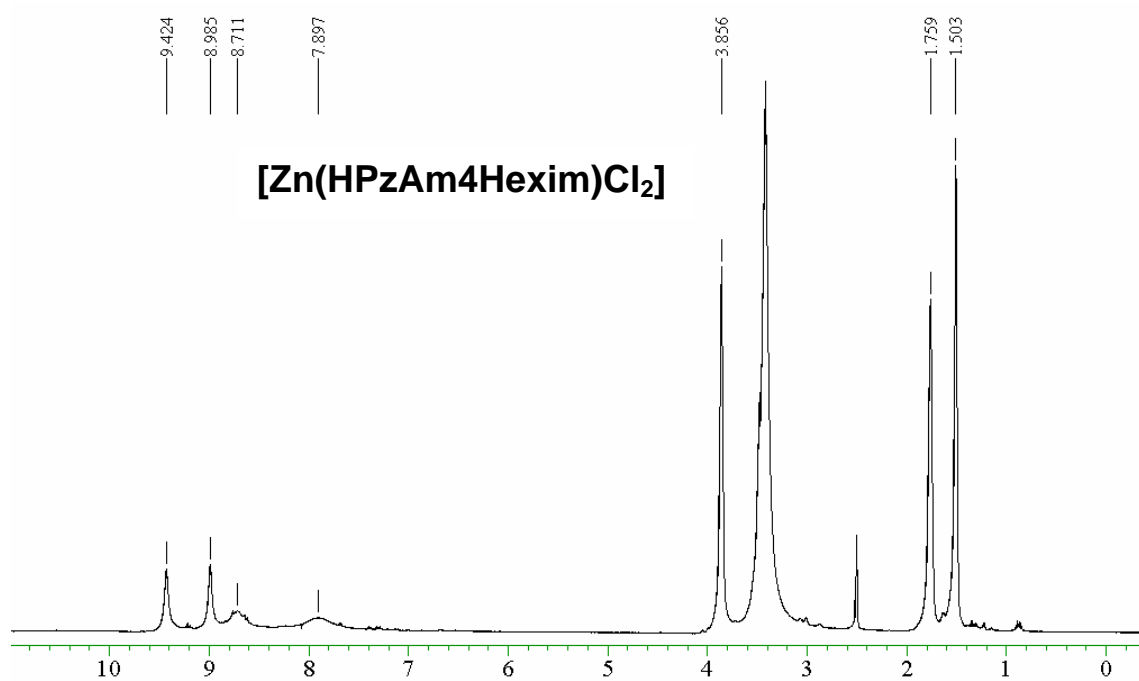
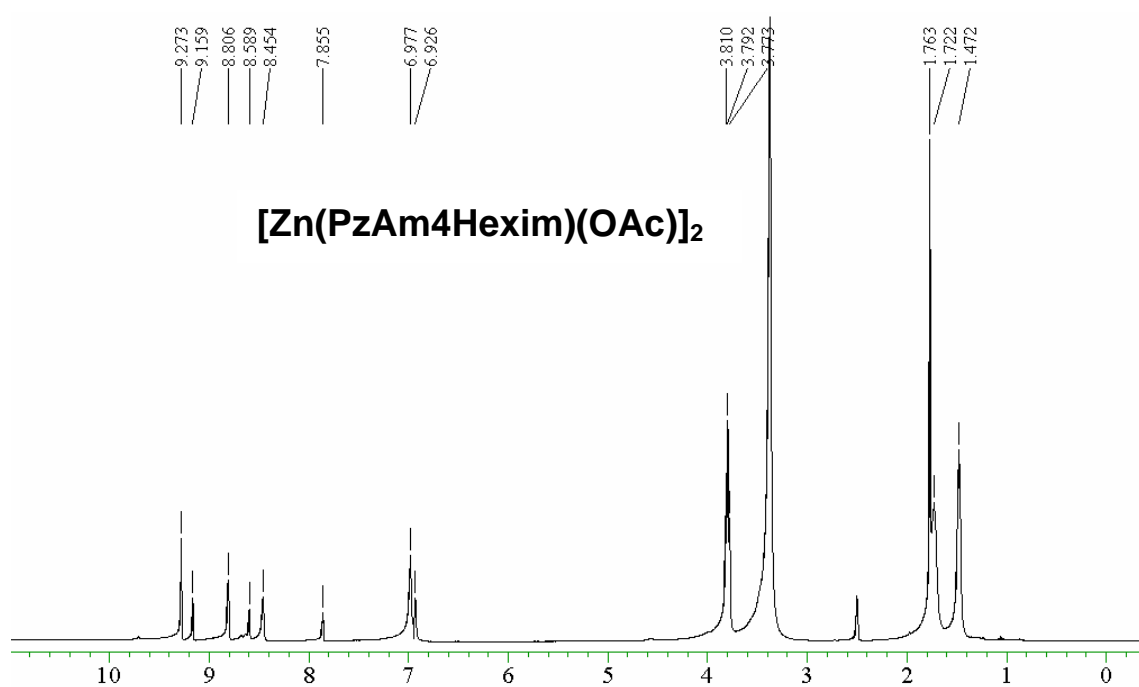


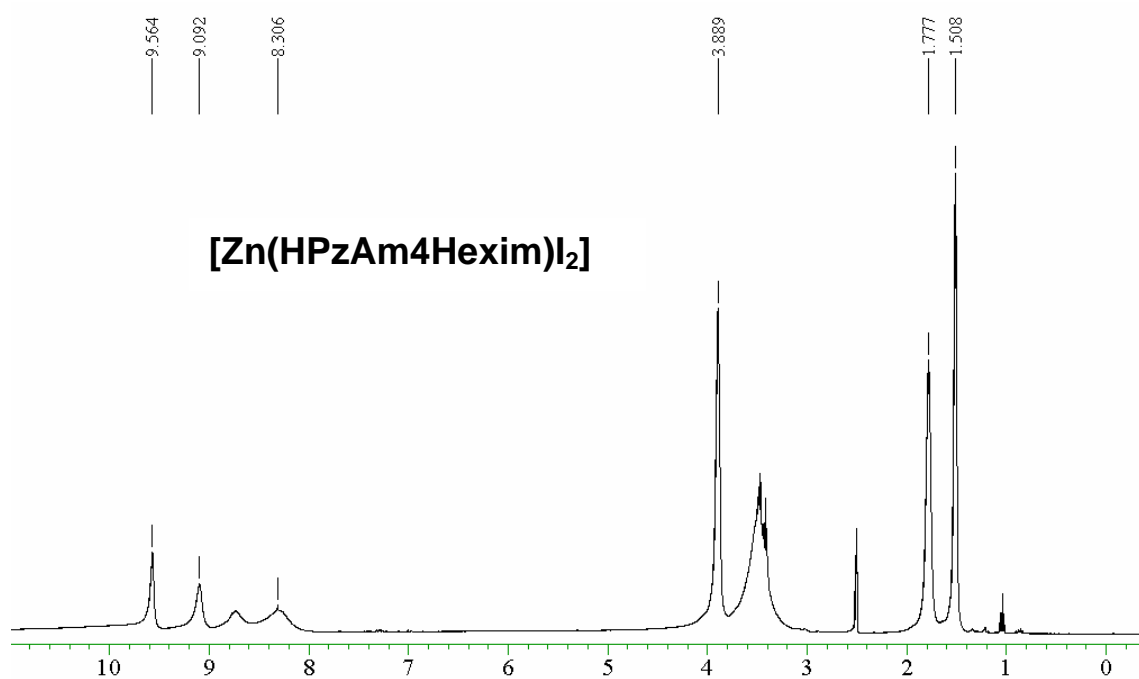
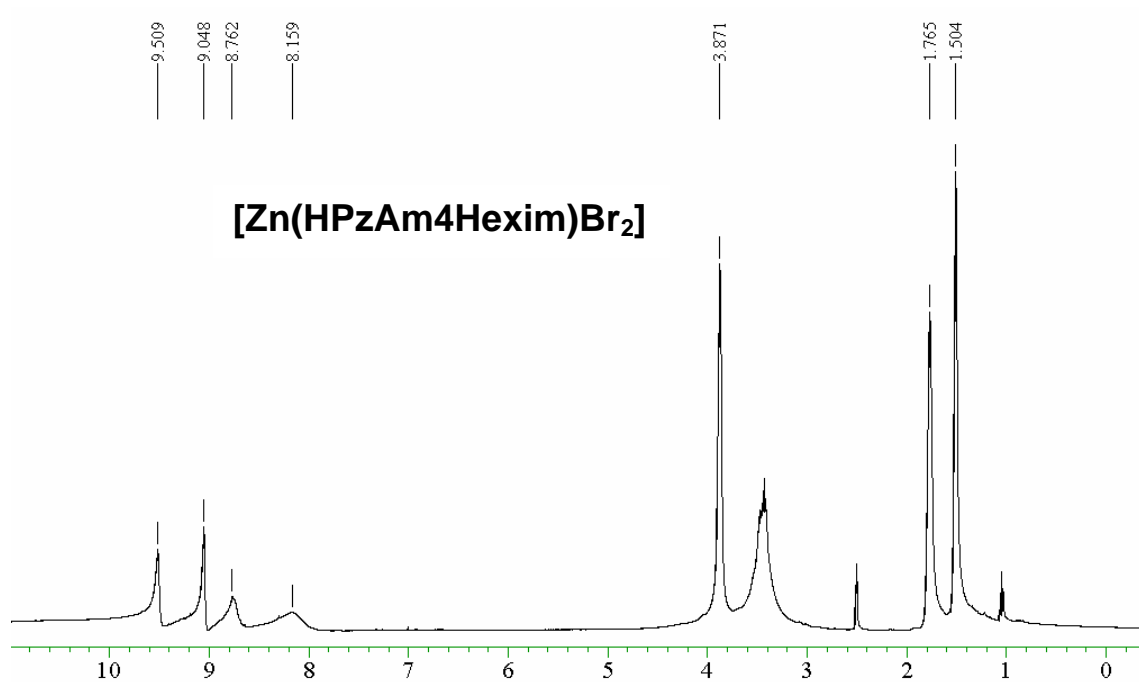


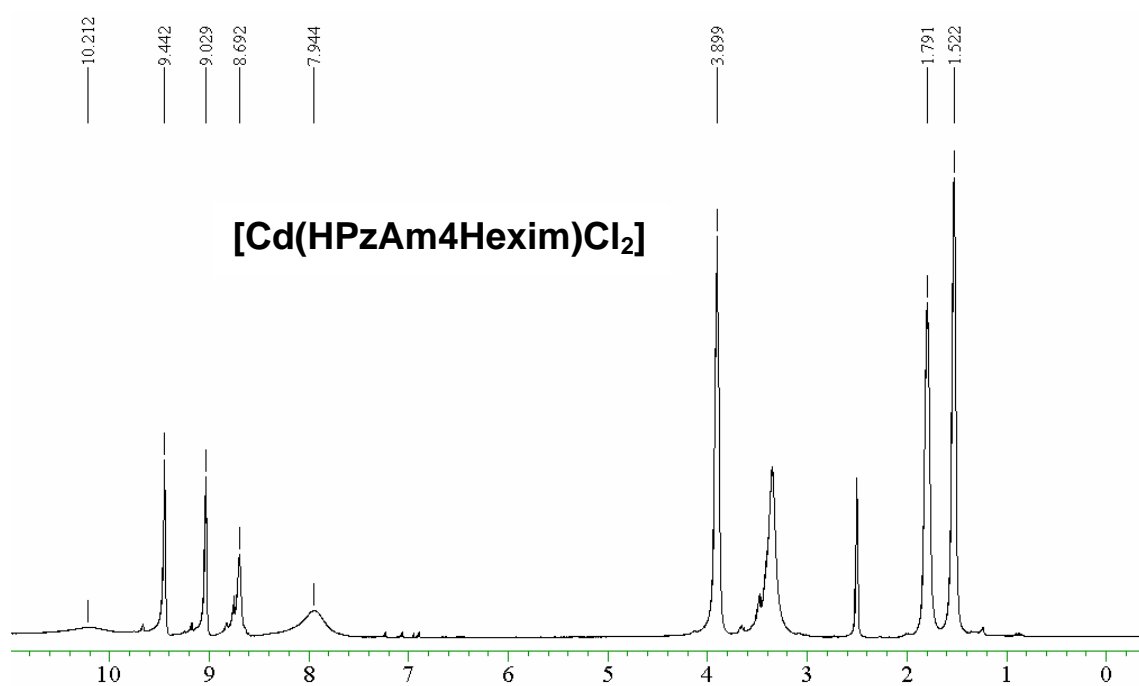
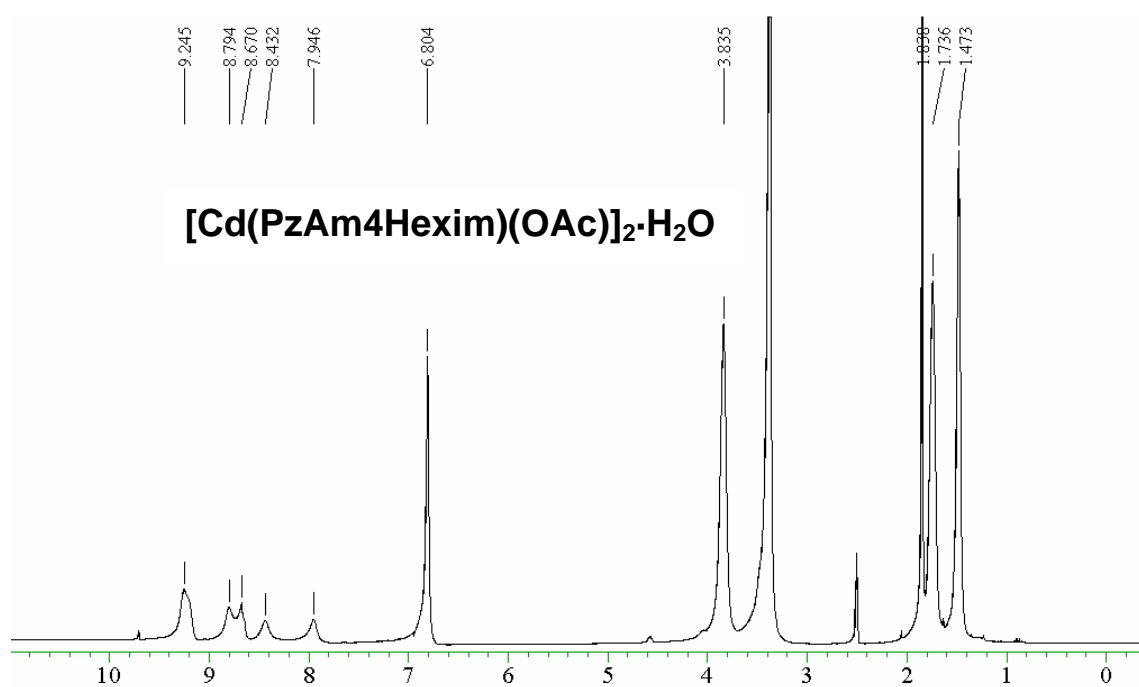


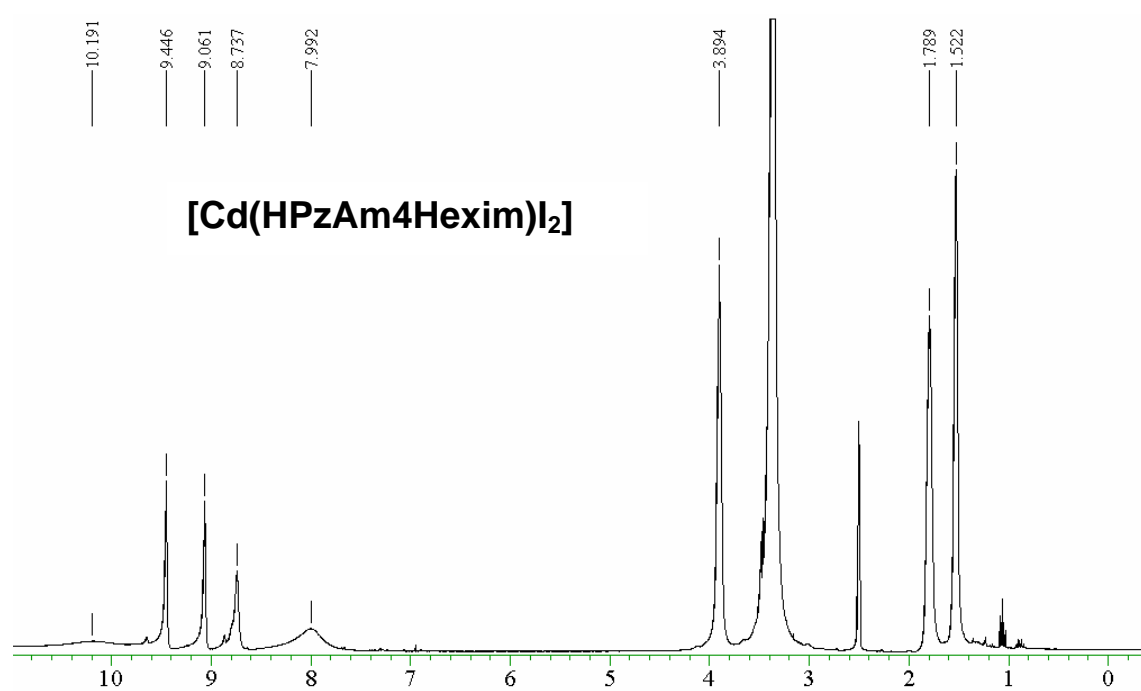
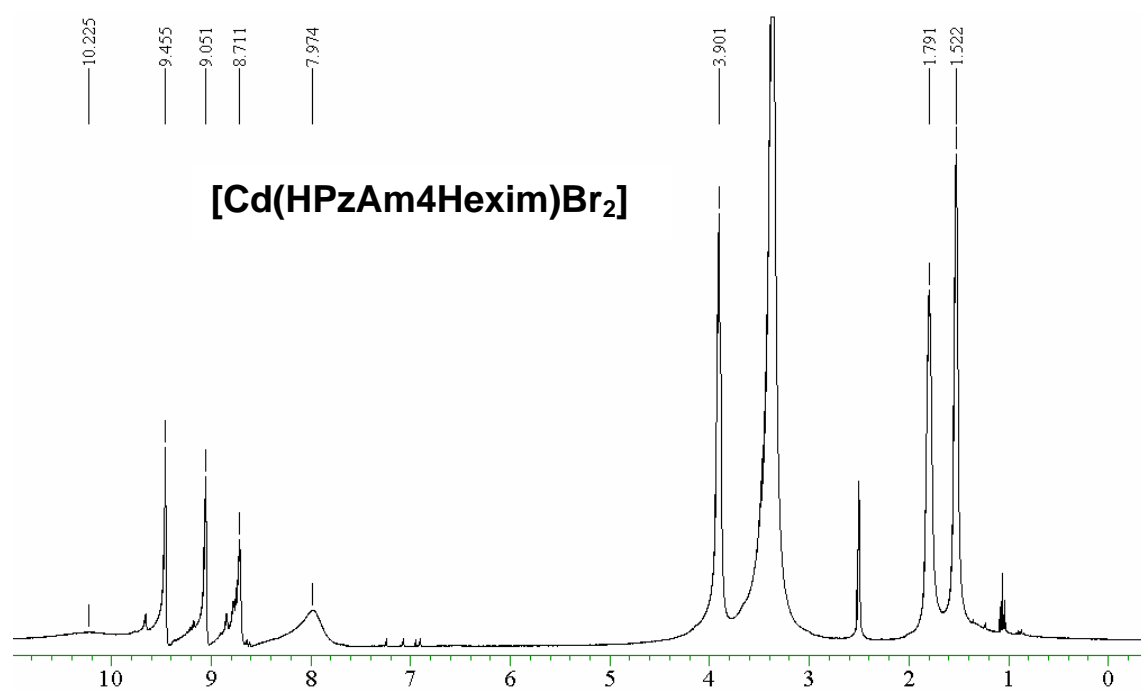


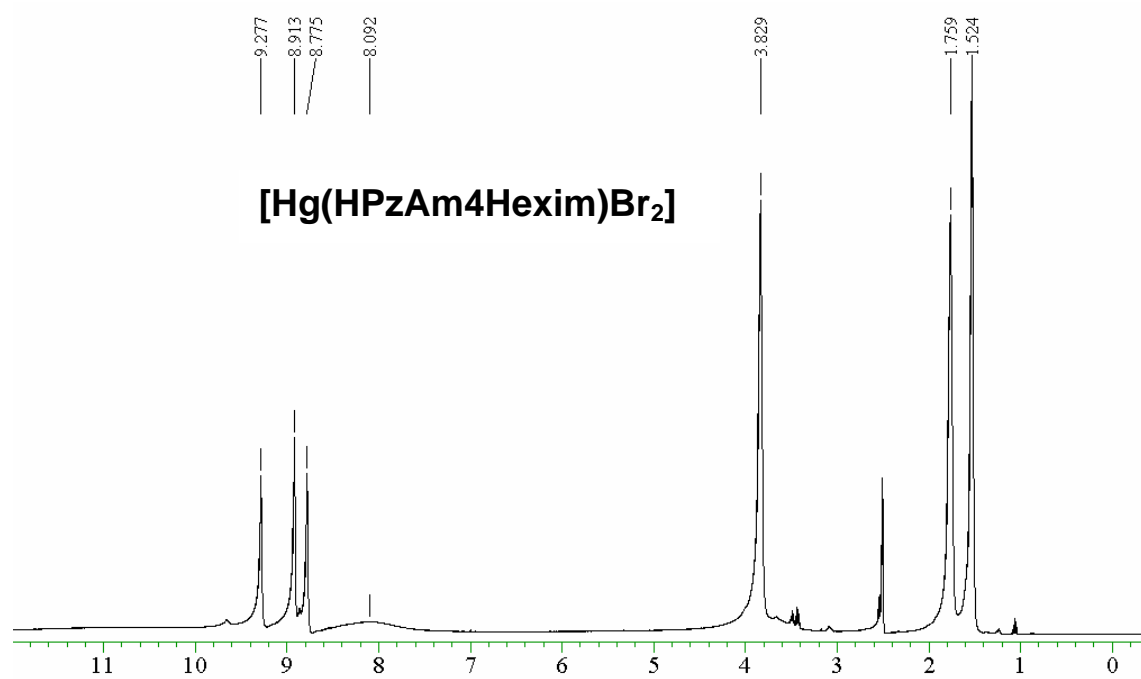
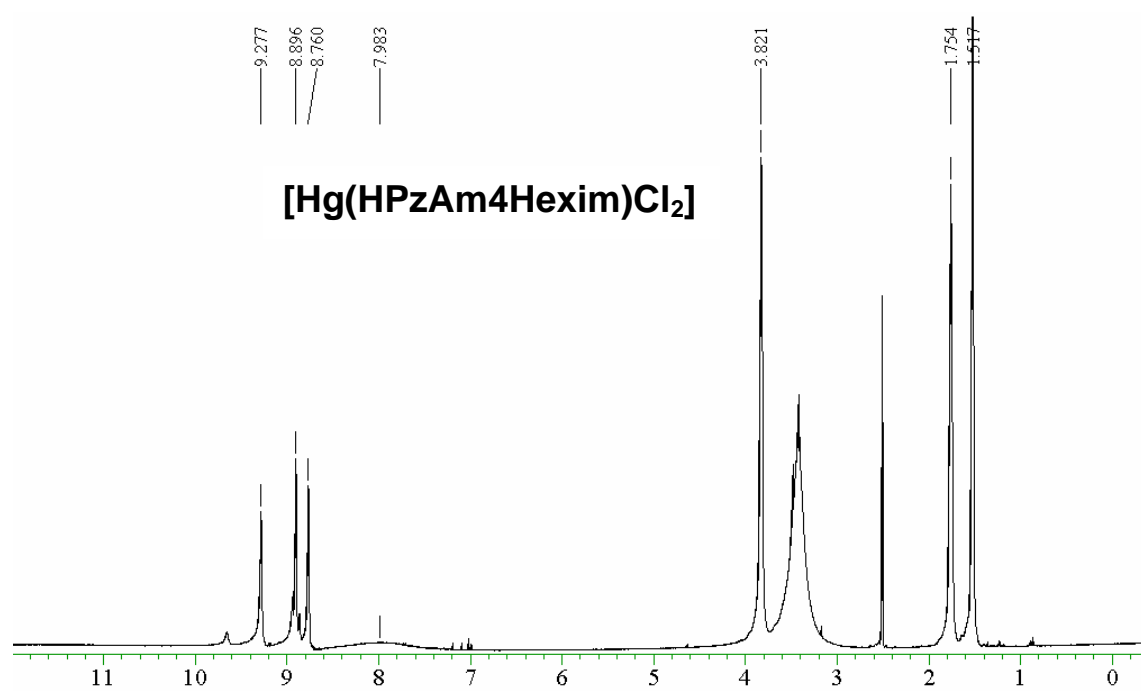


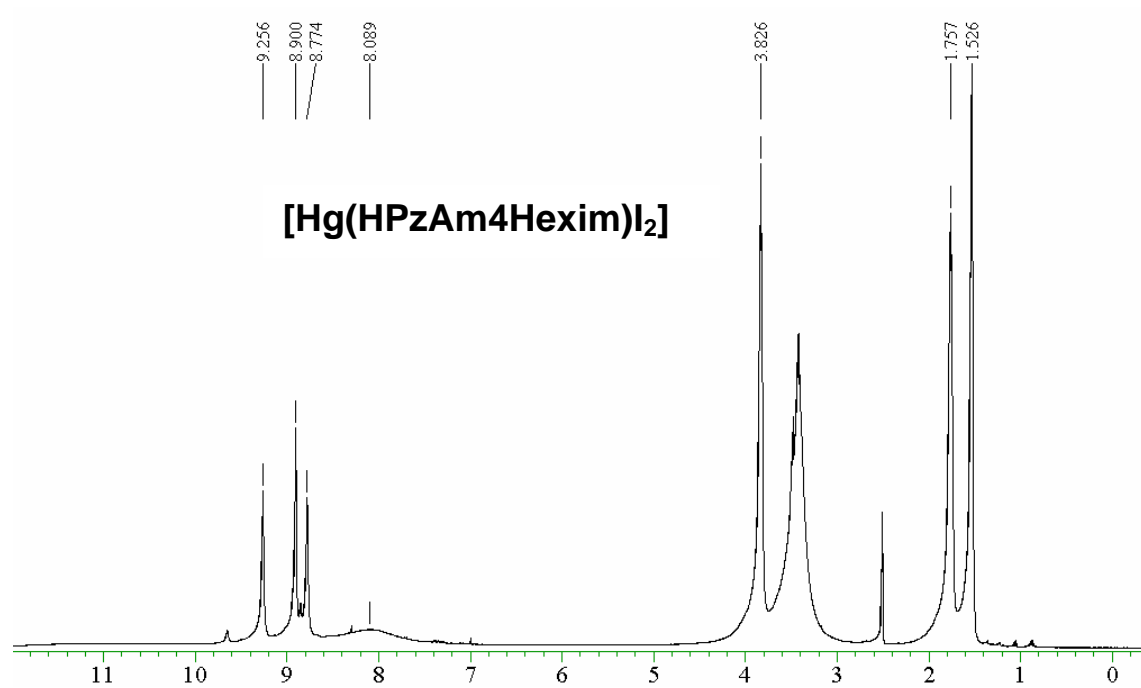




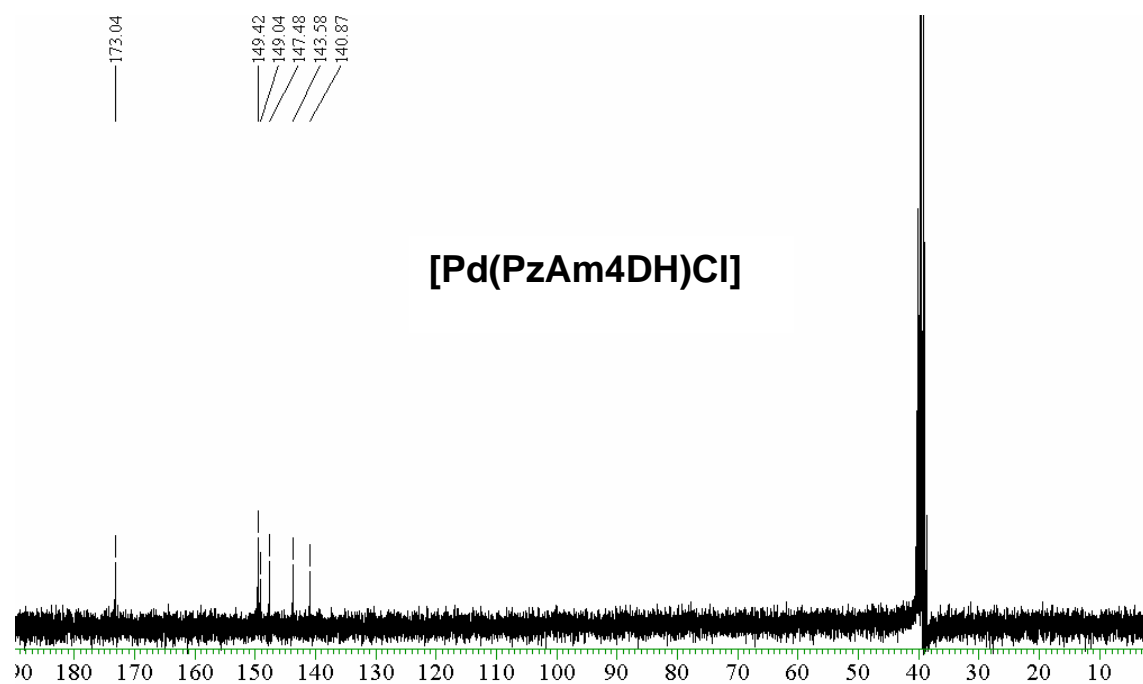
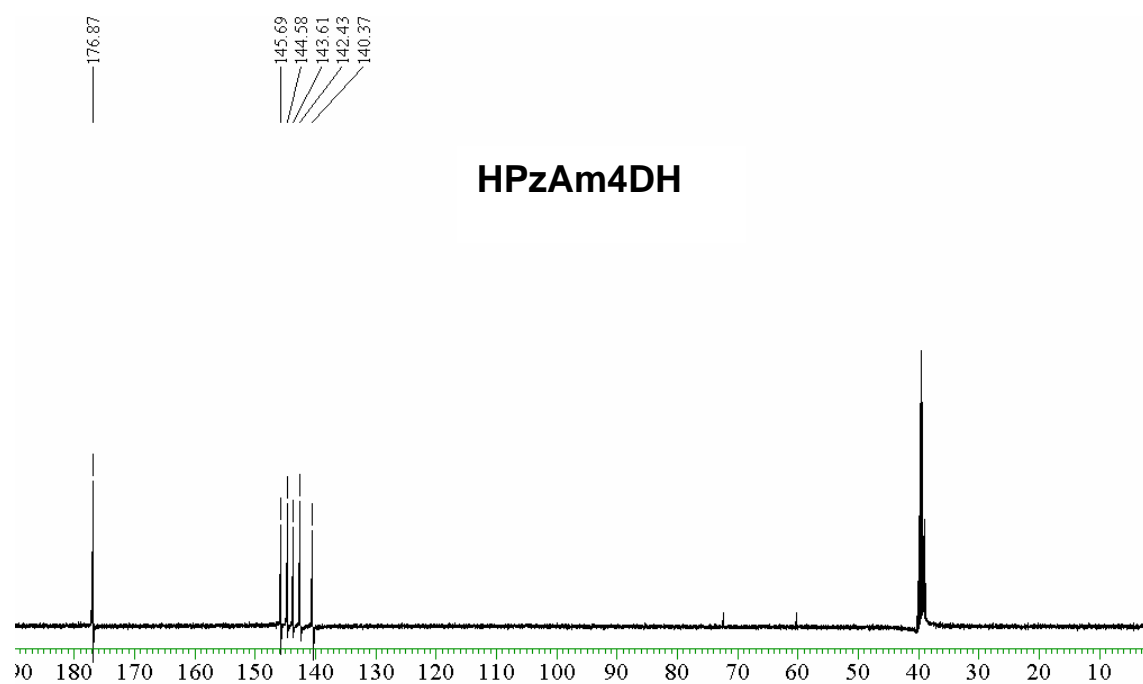


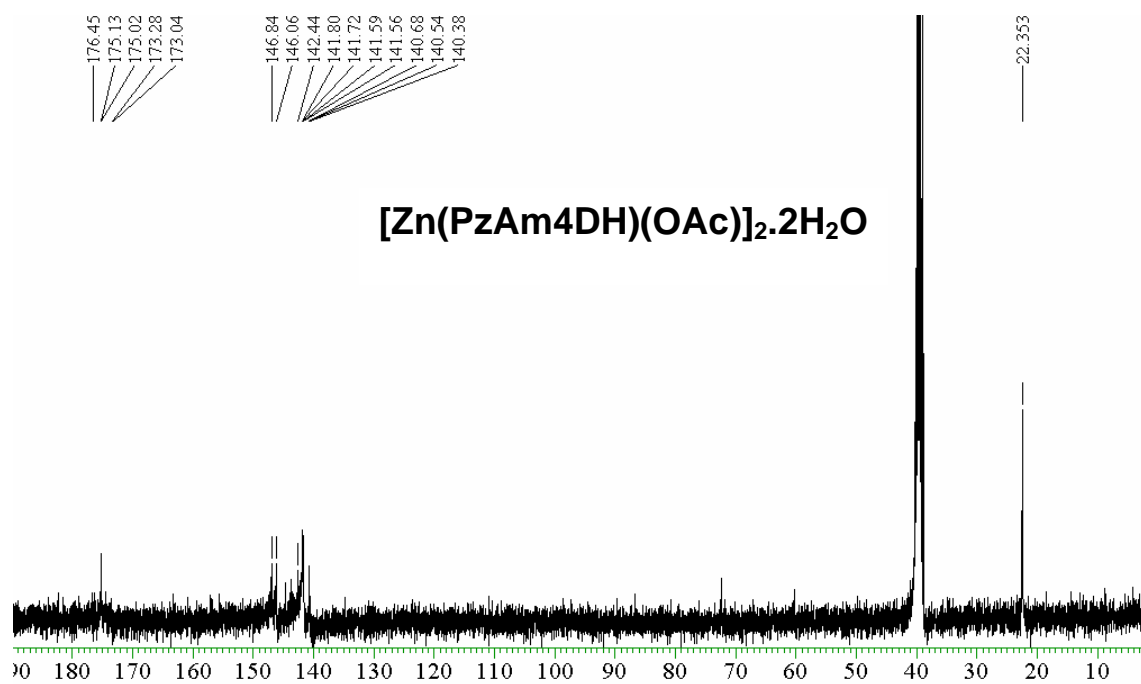
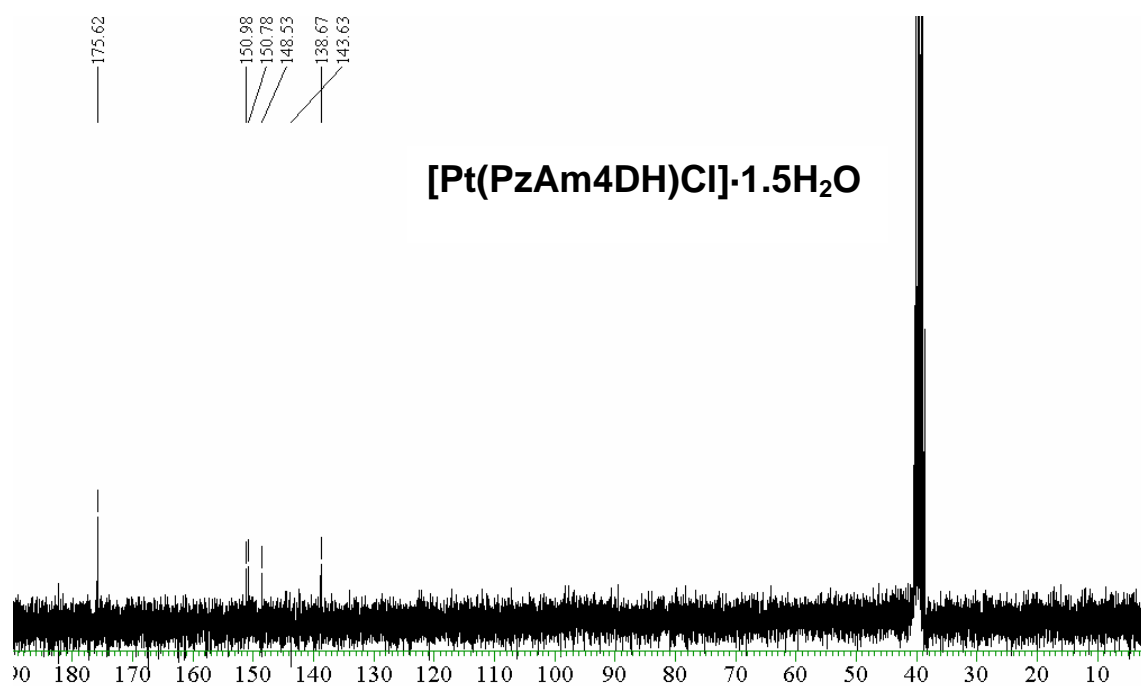


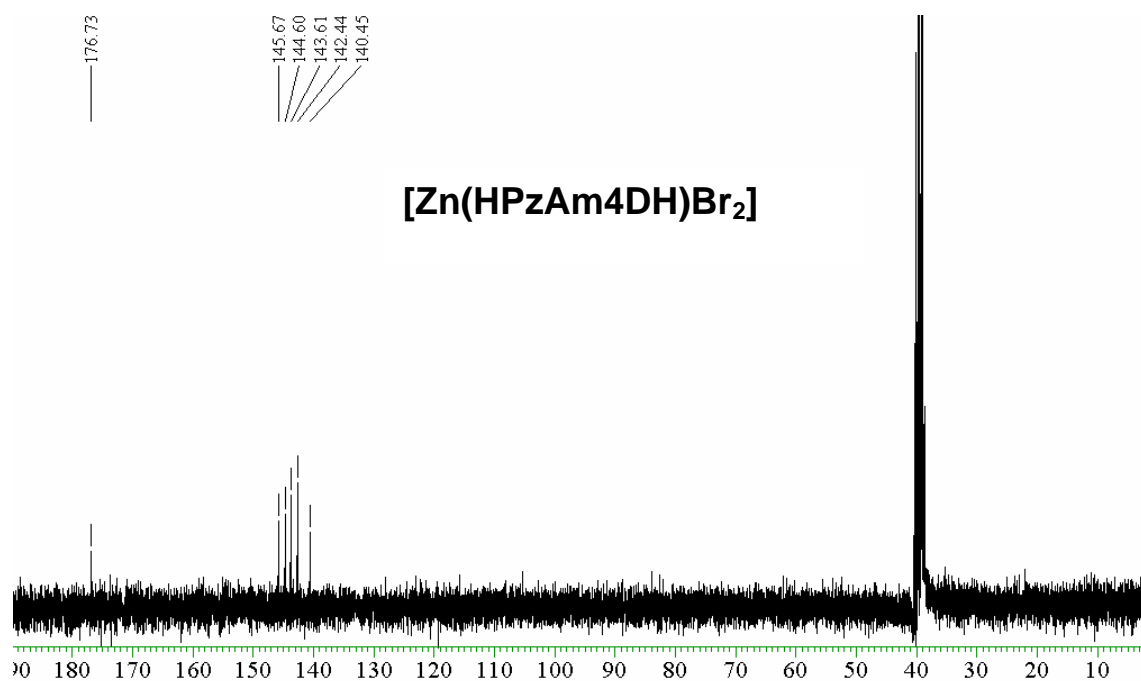
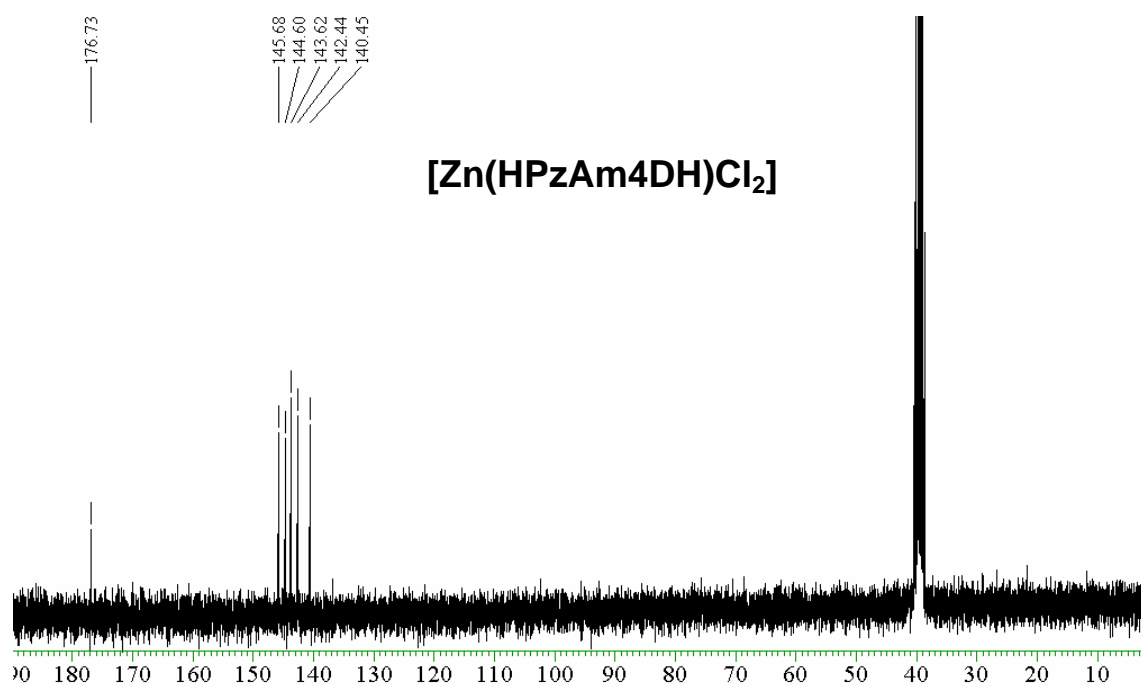


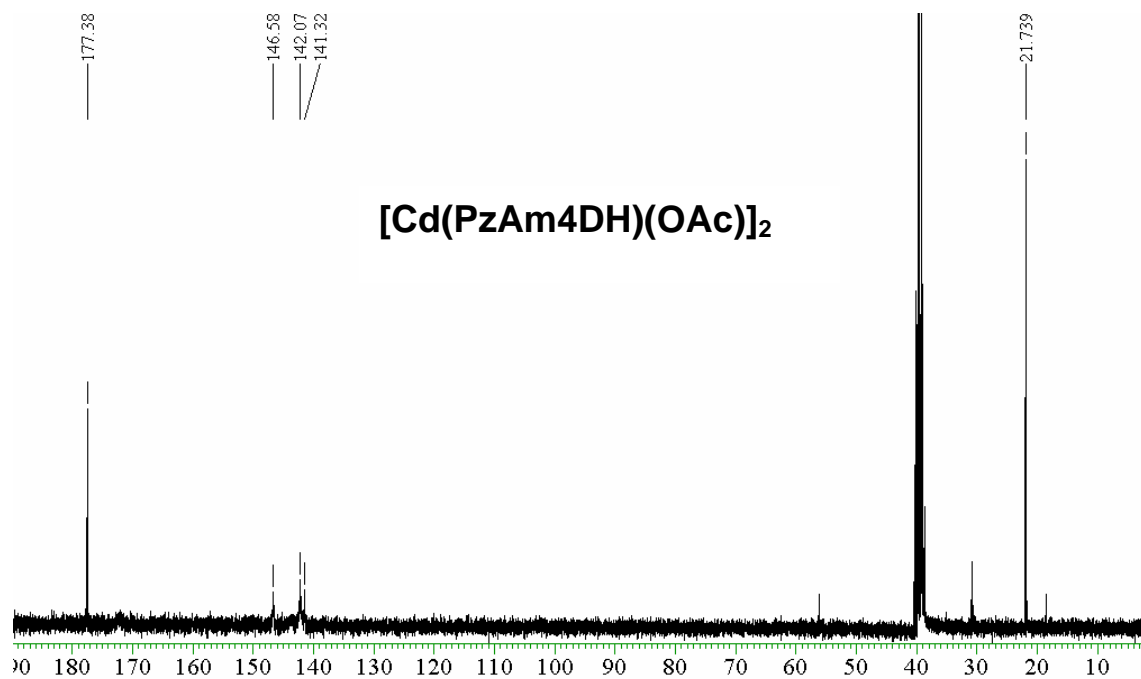
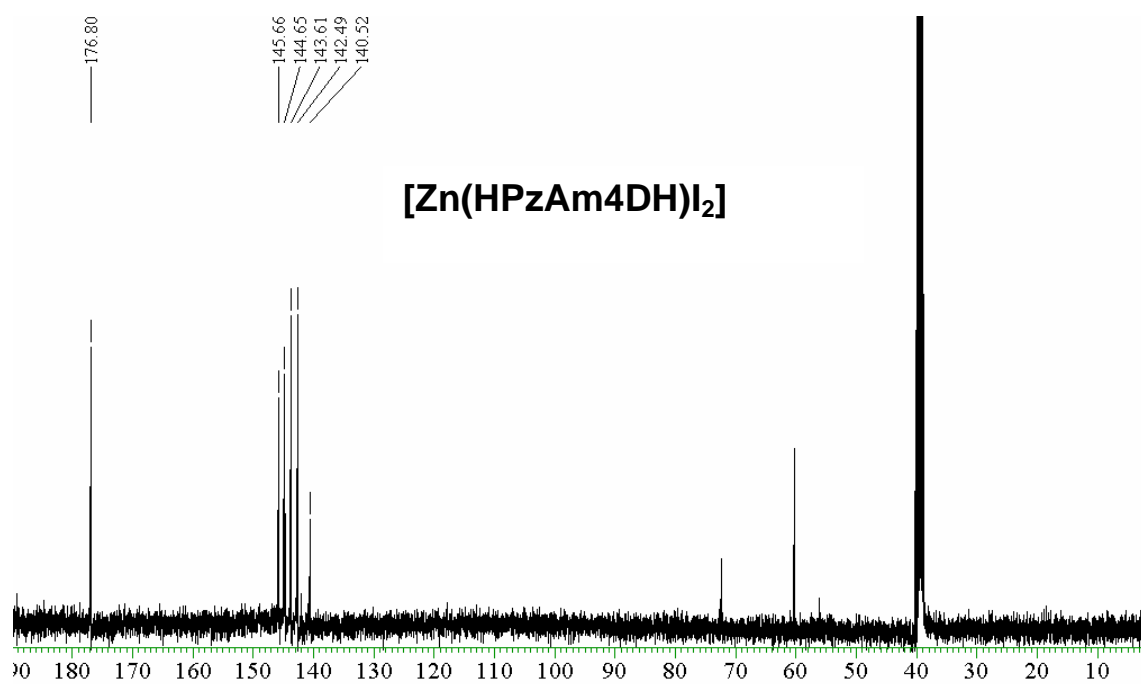


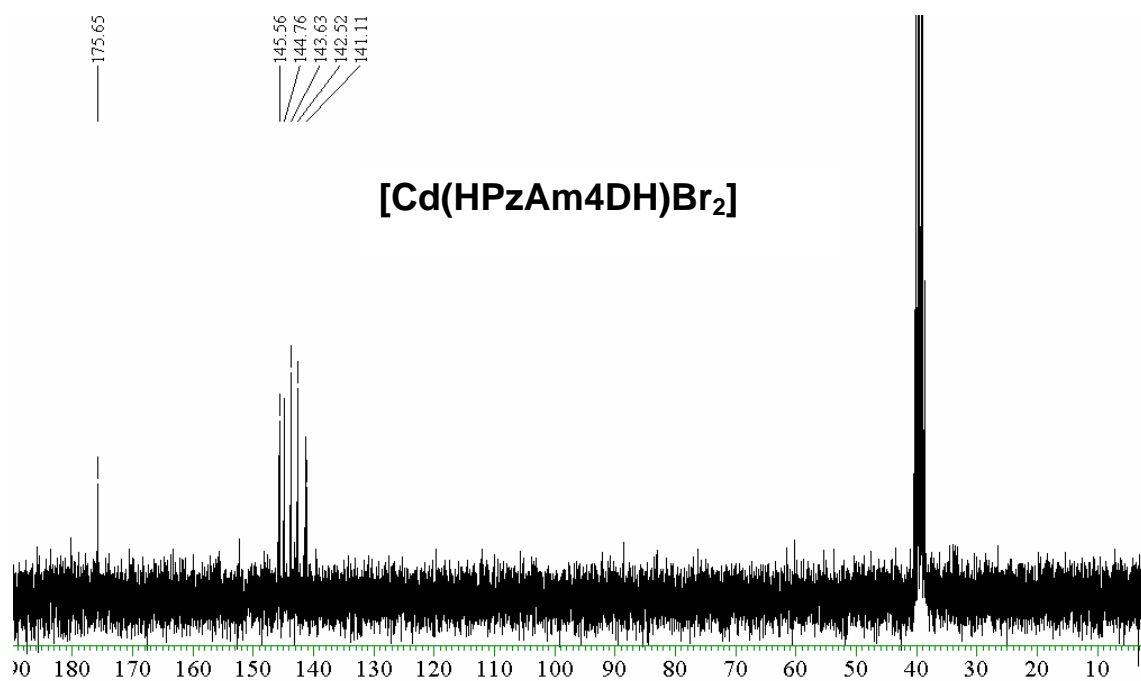
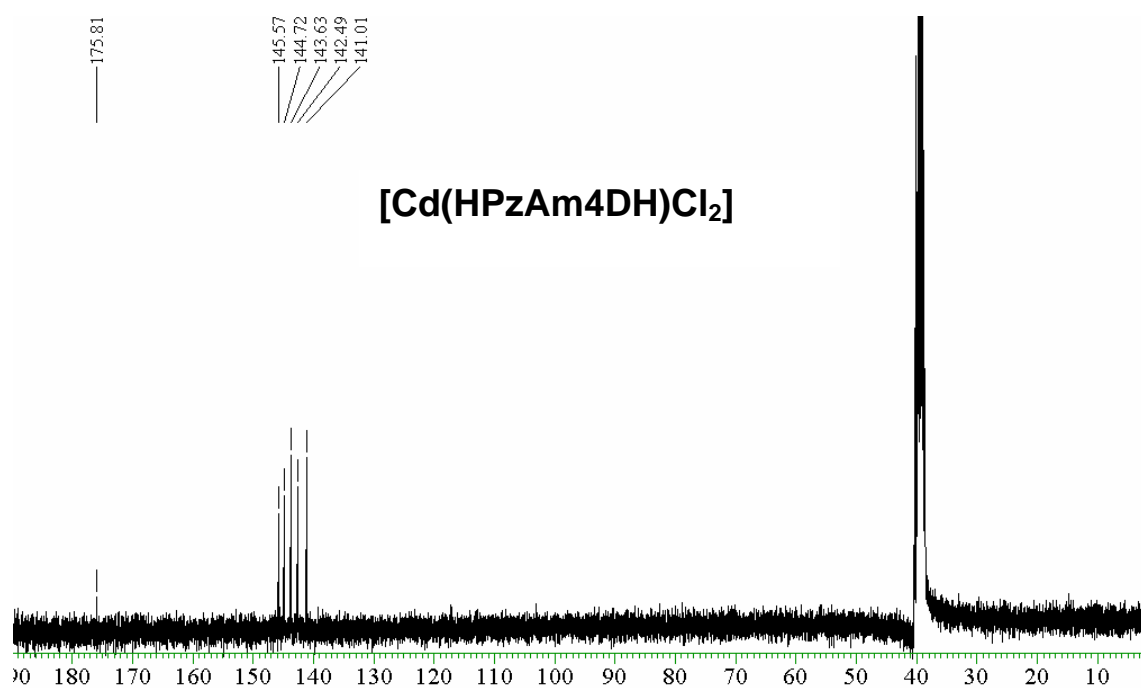
Espectros de RMN de ^{13}C

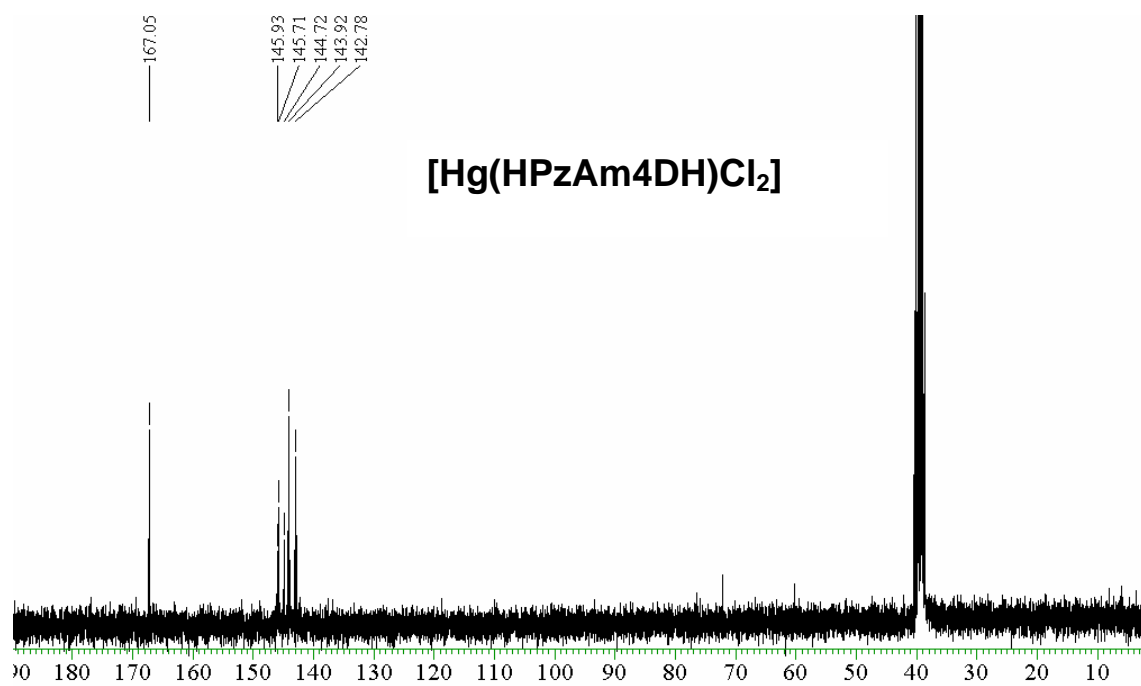
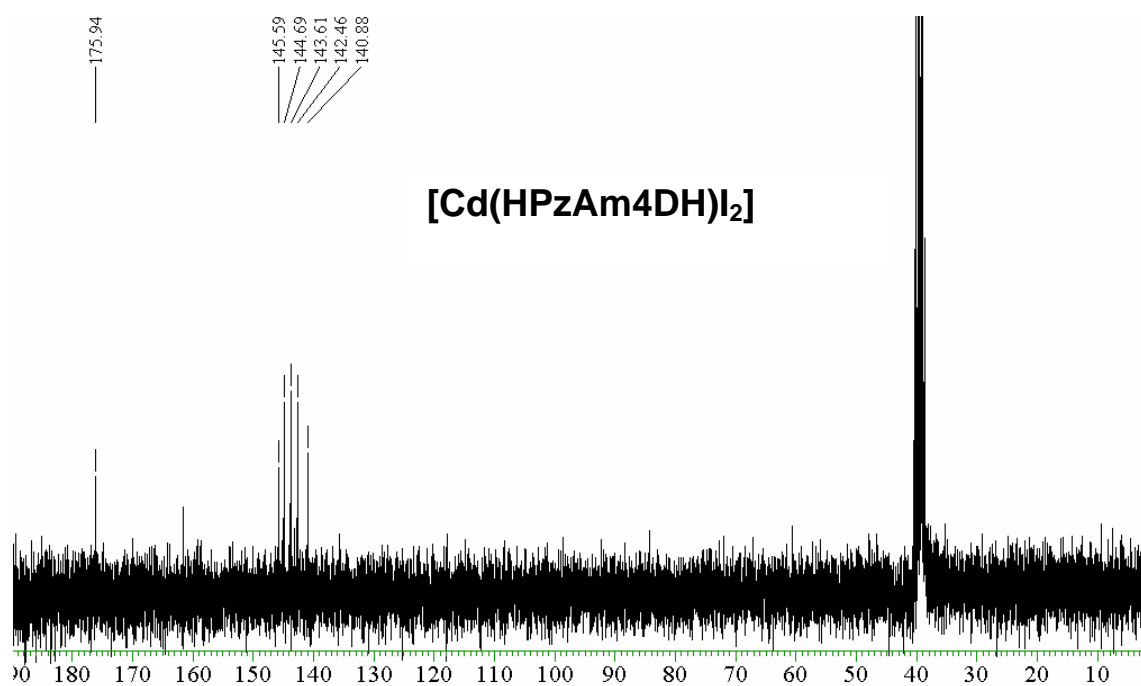


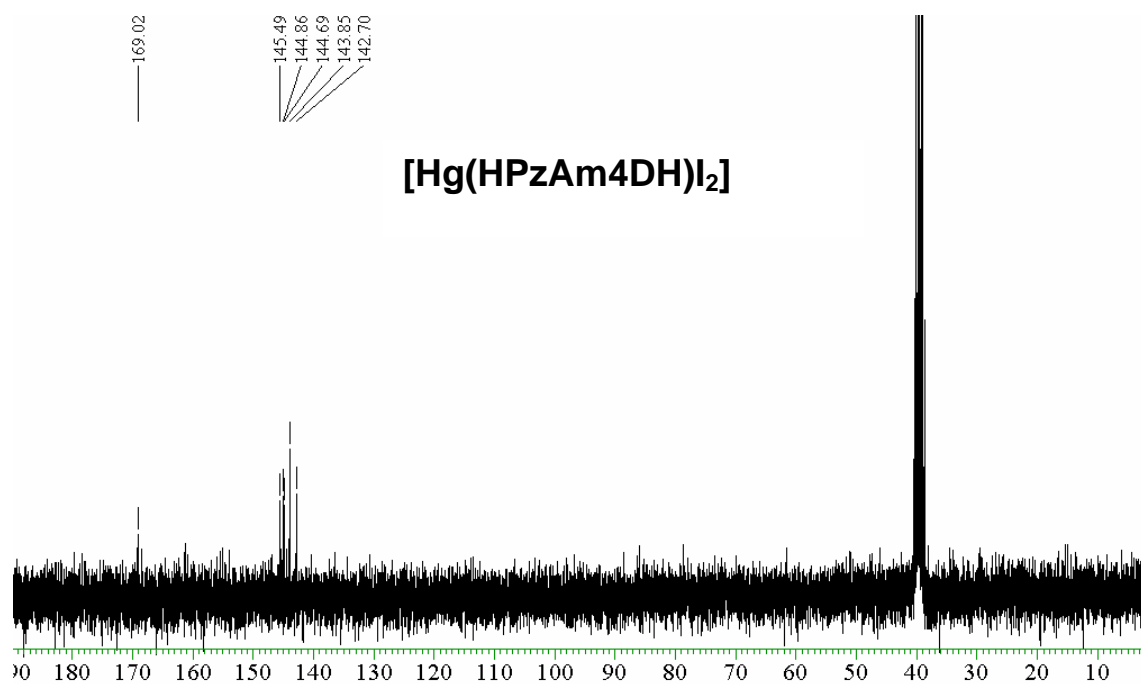
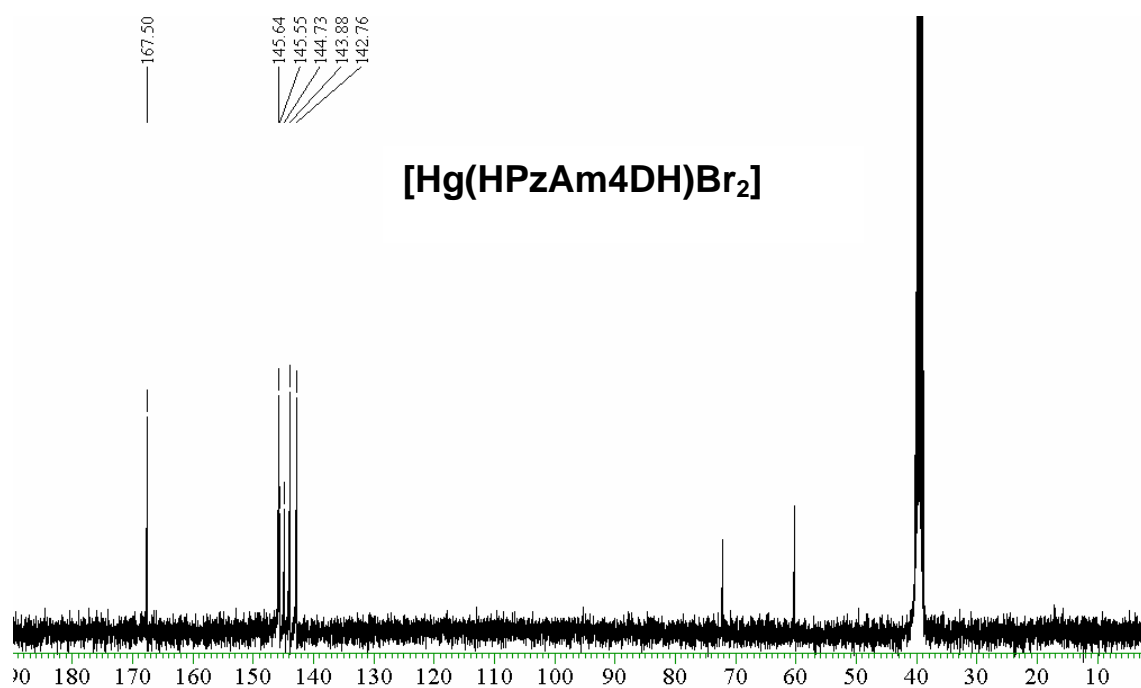


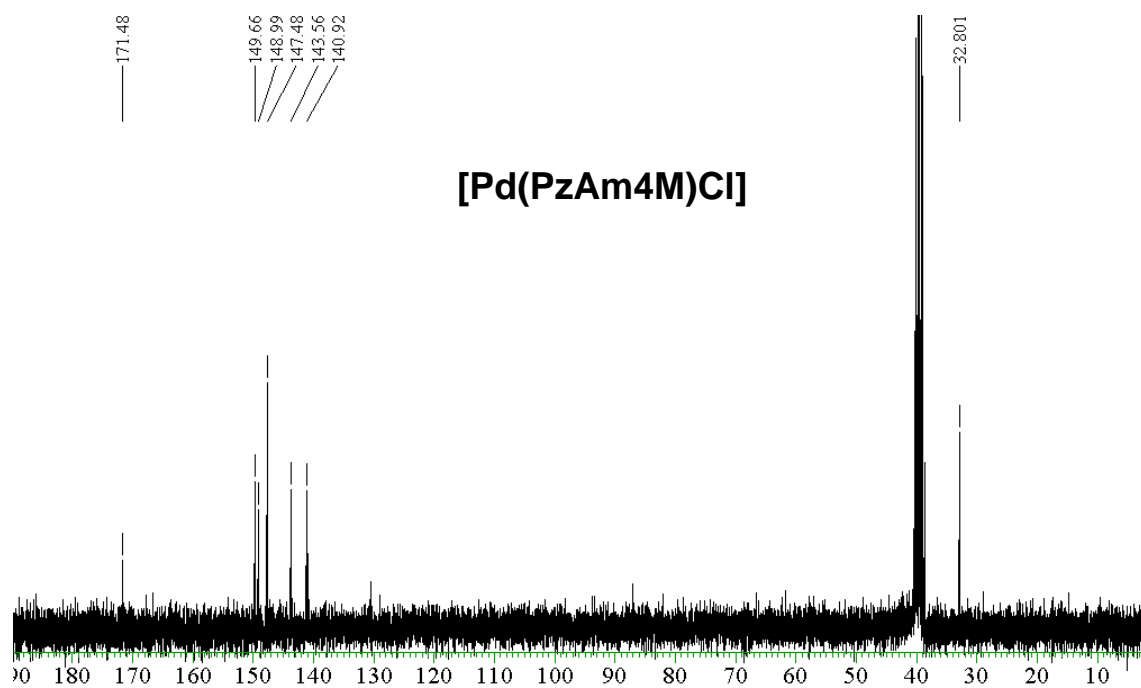
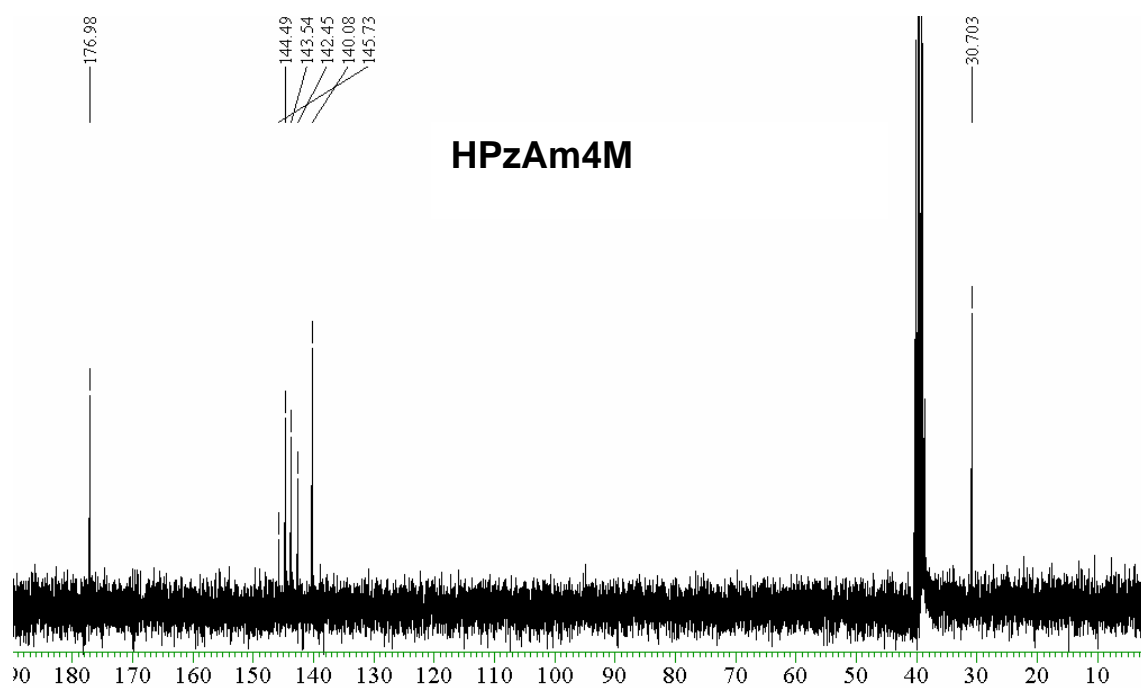


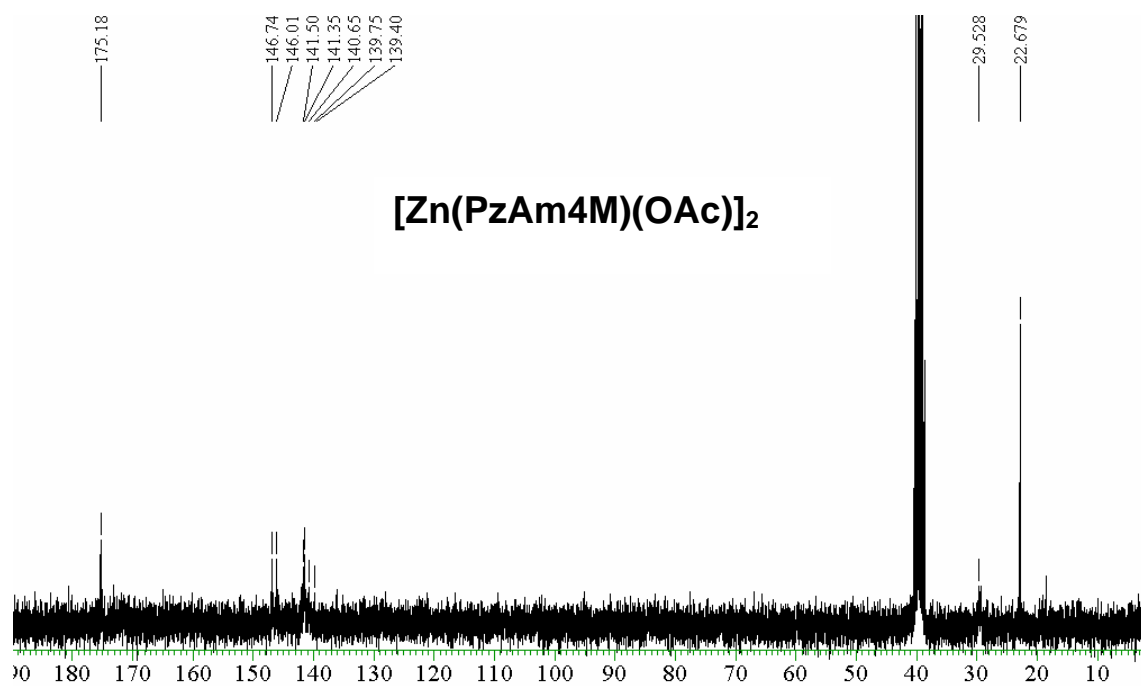
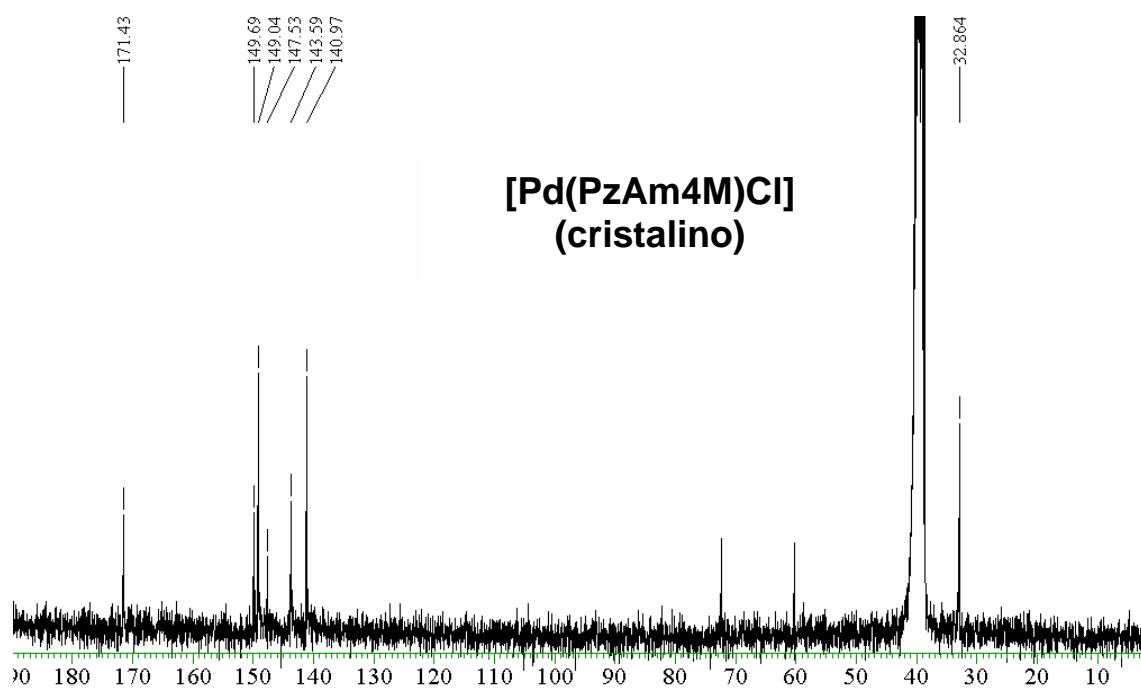


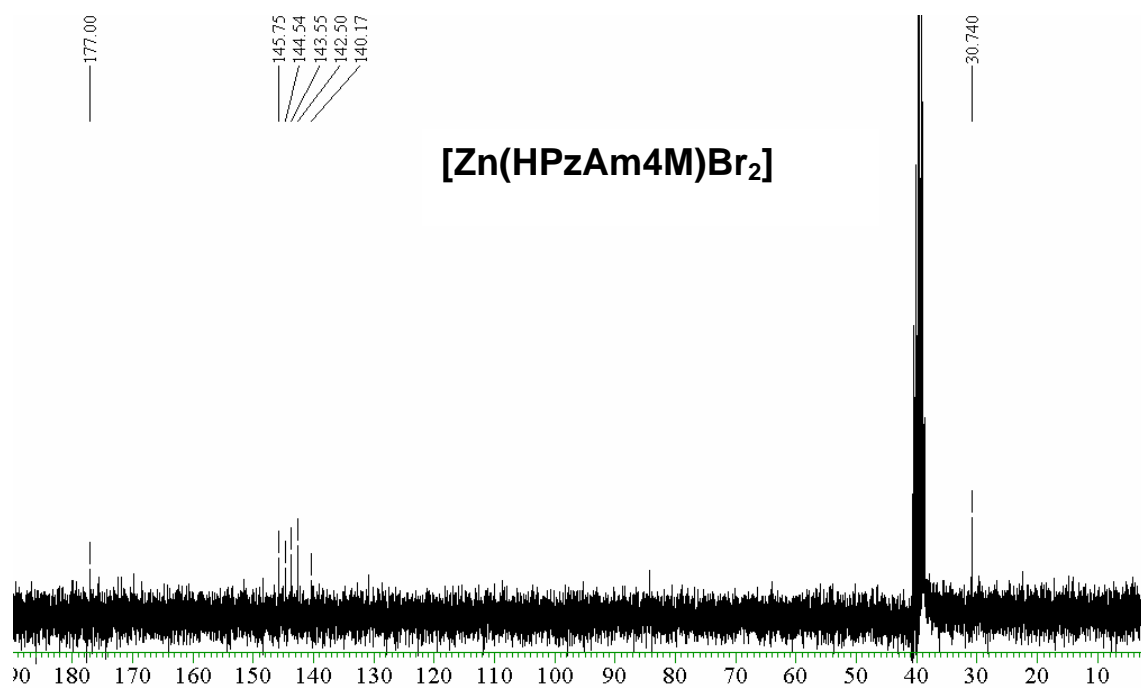
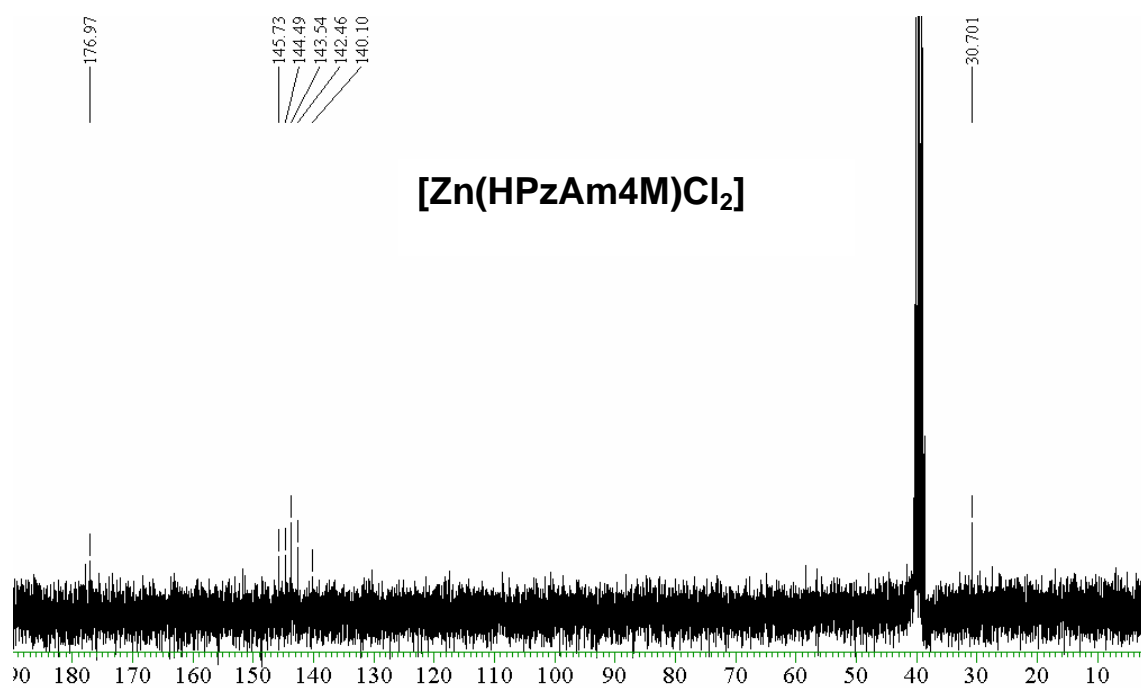


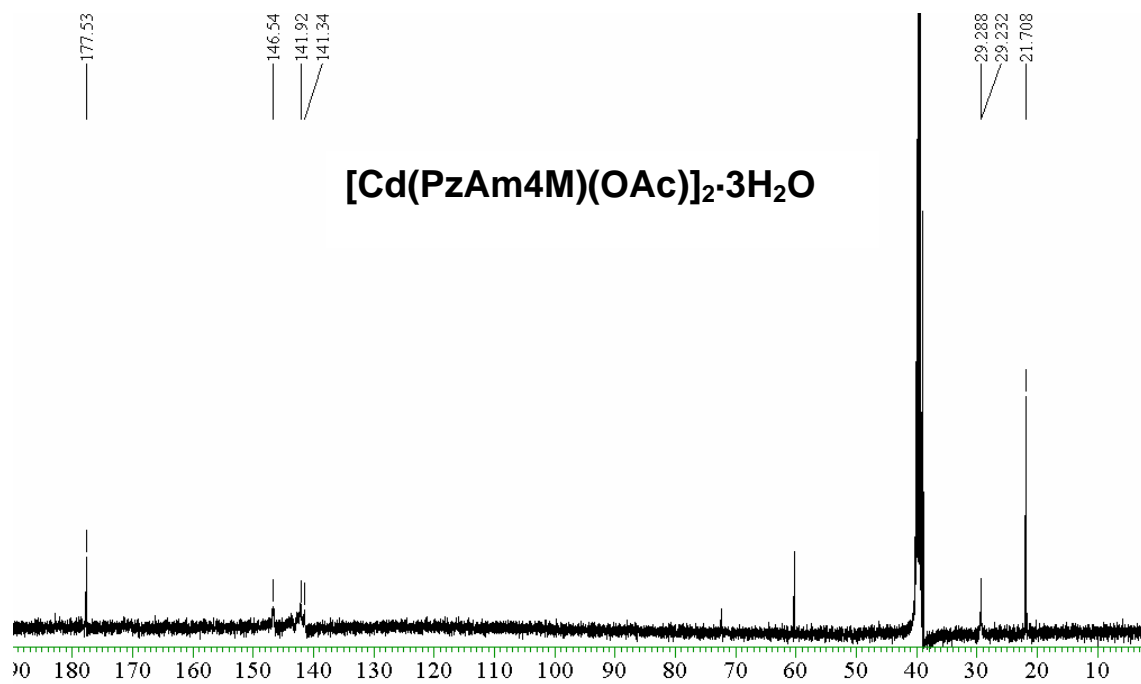
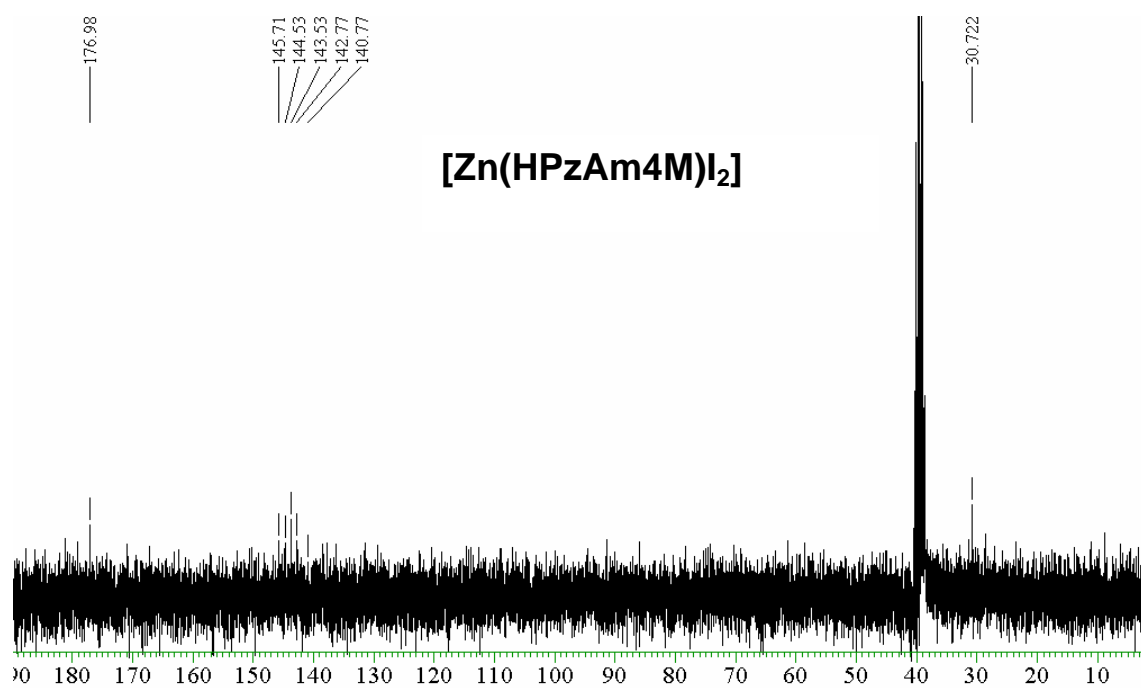


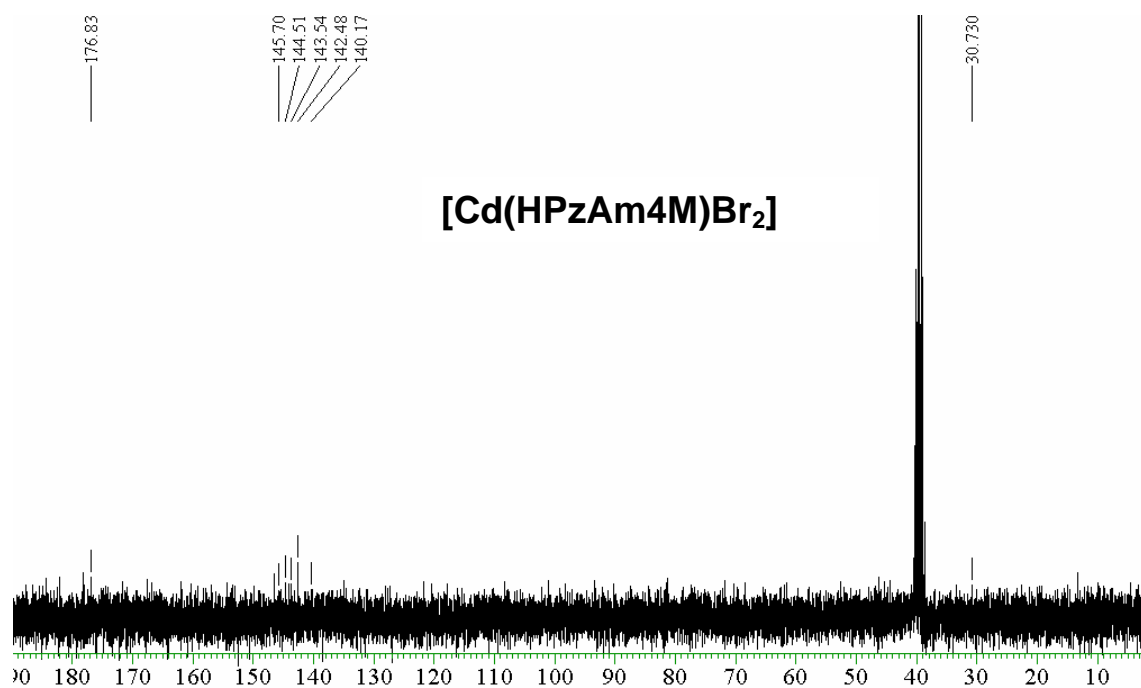
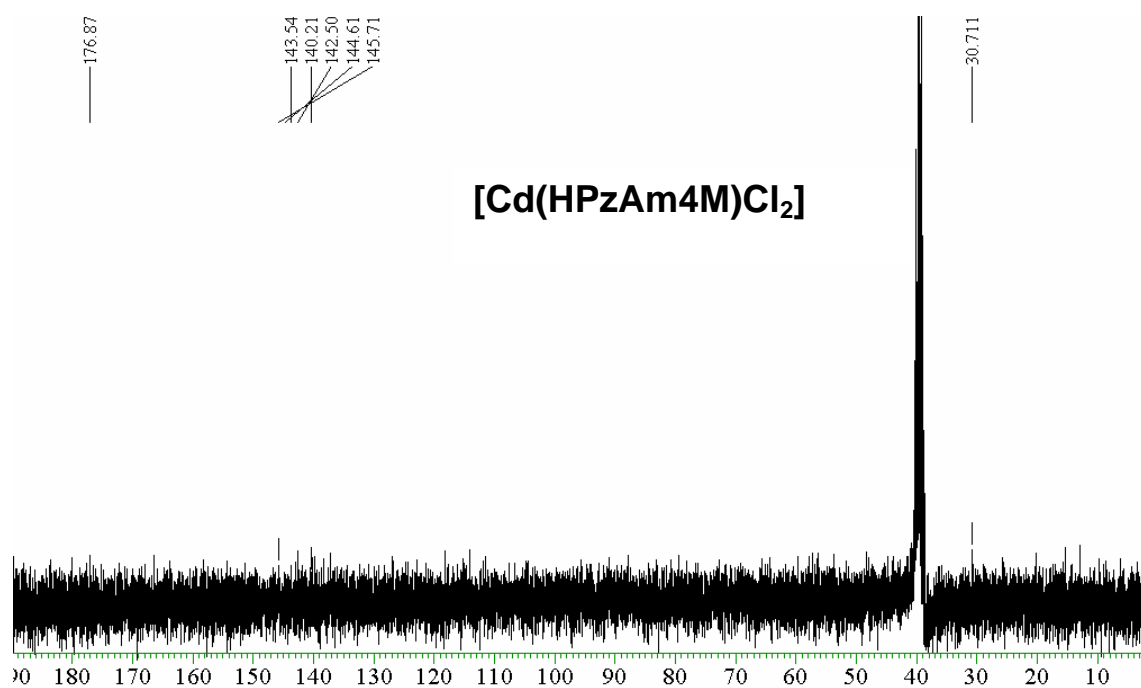


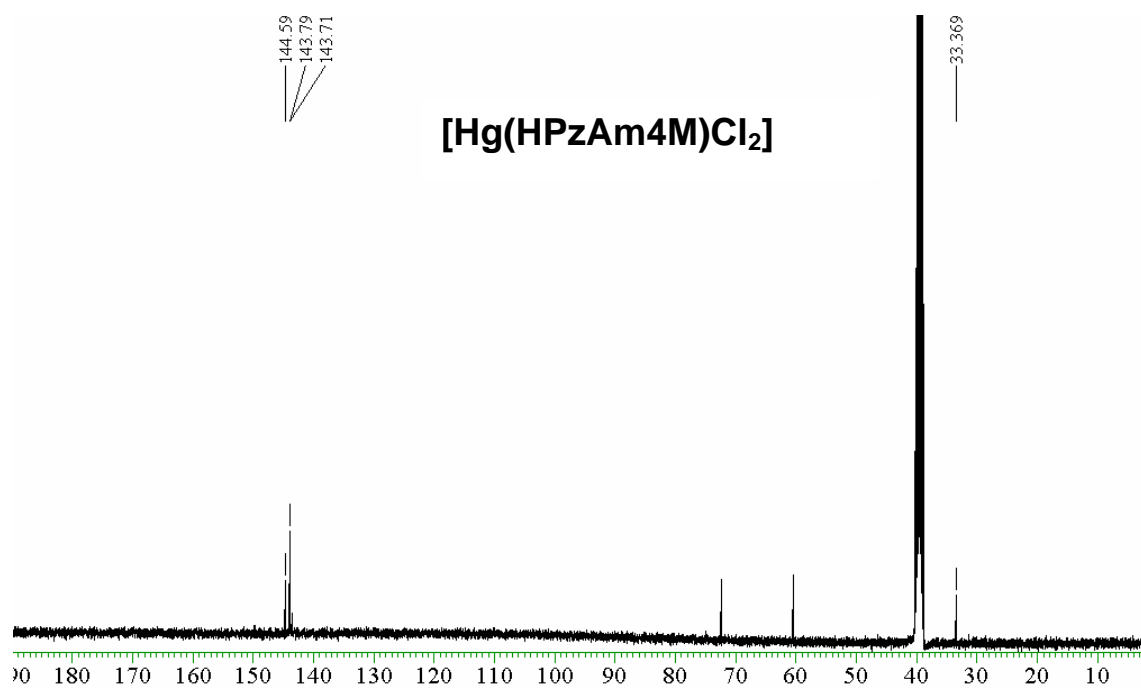
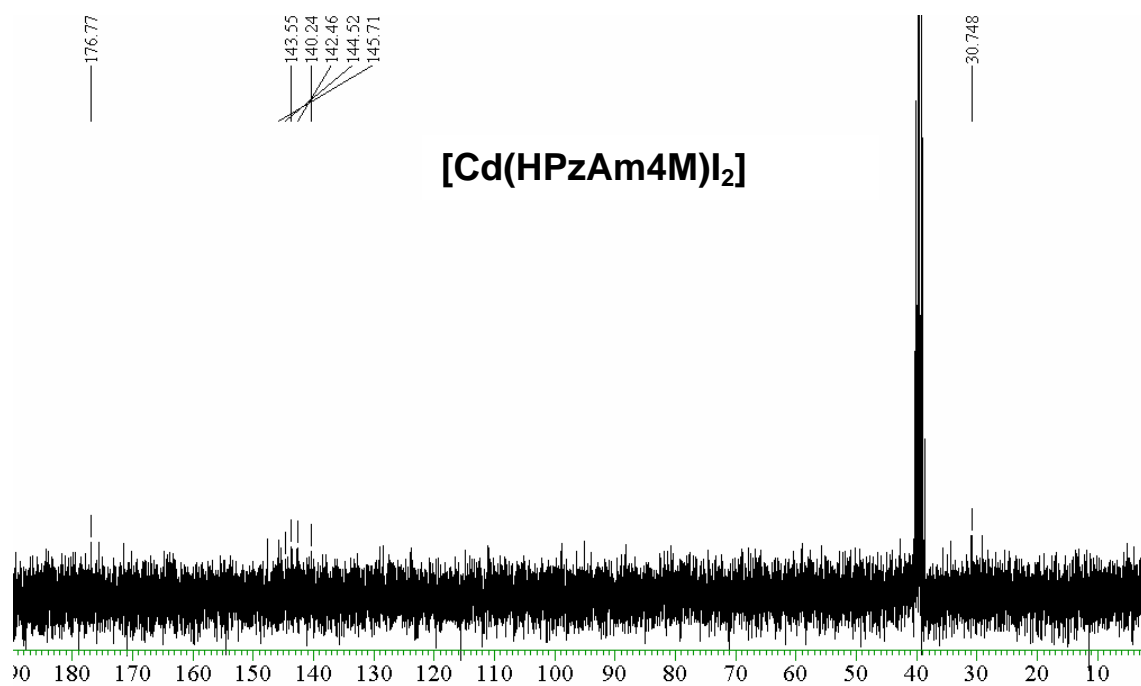


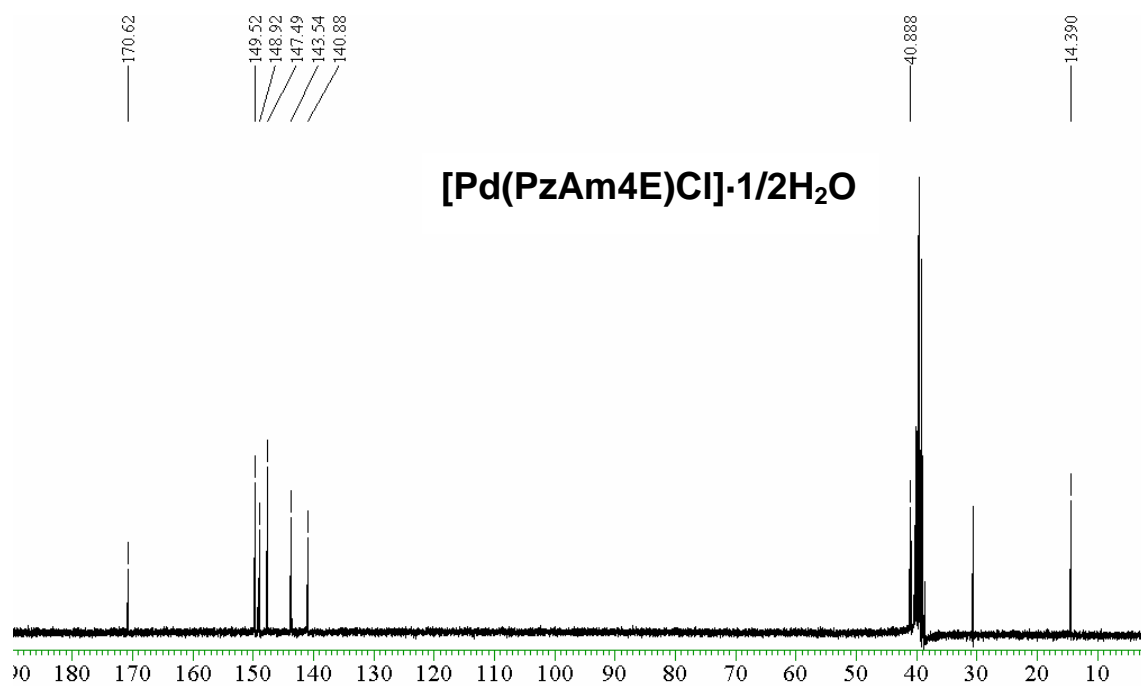
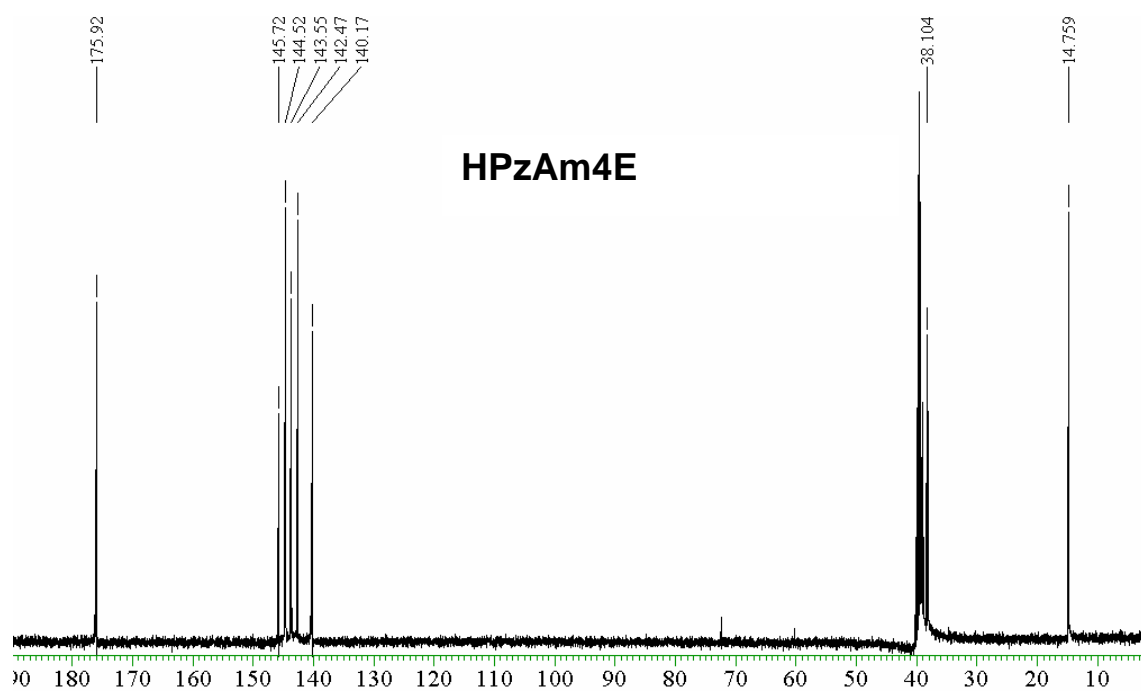


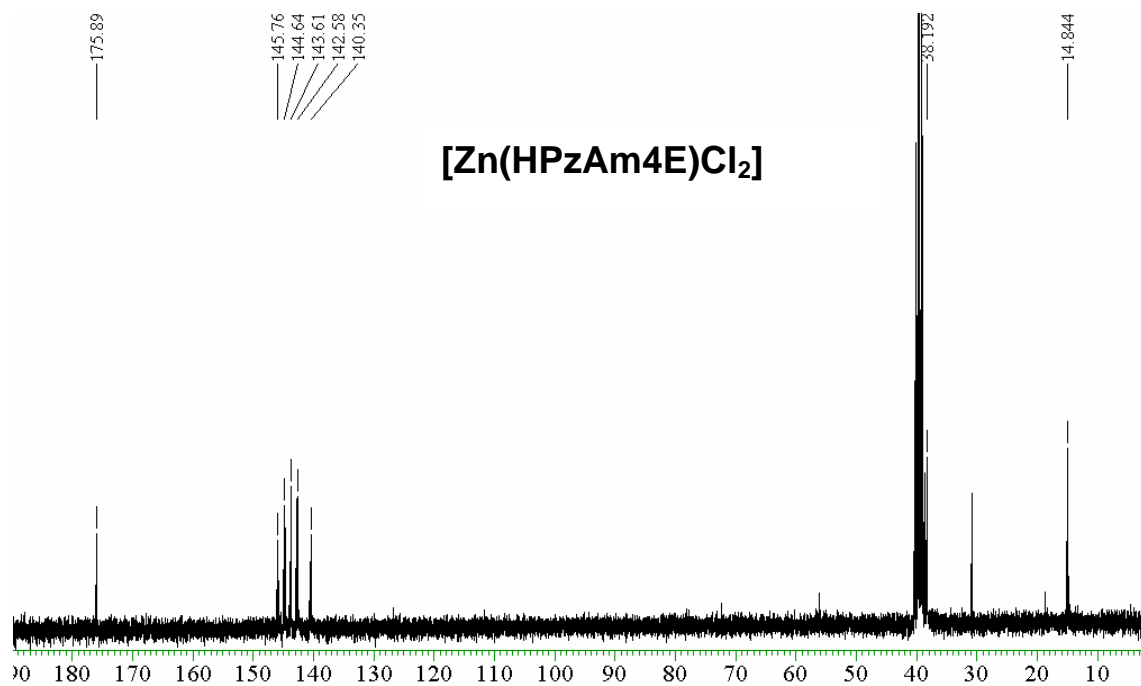
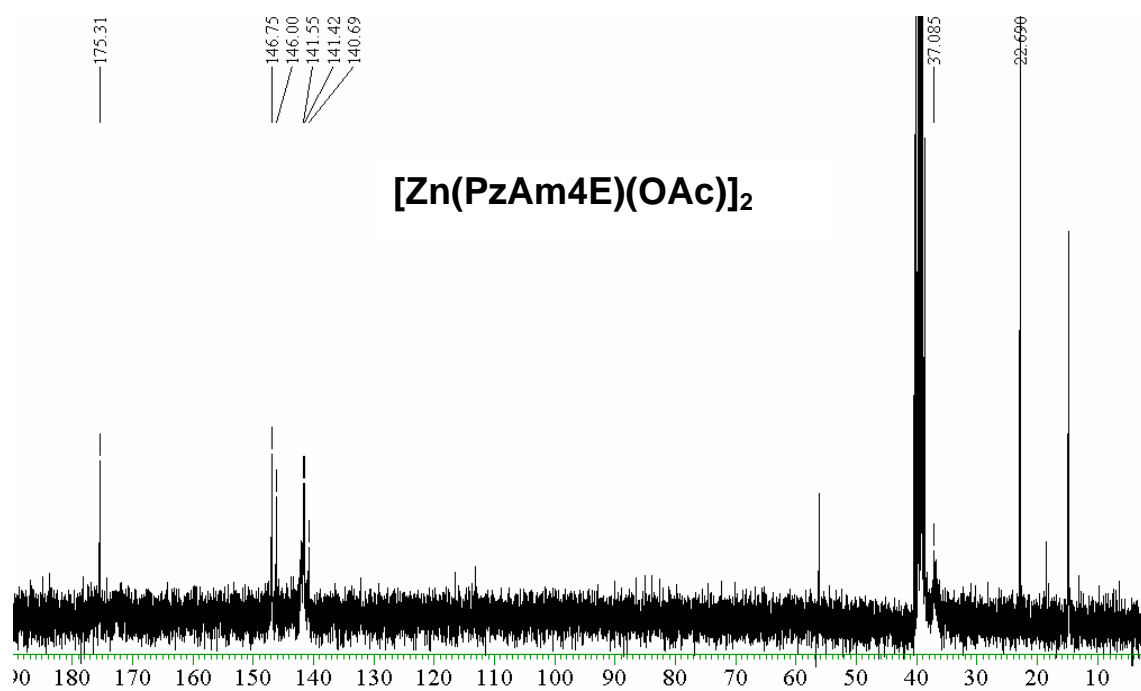


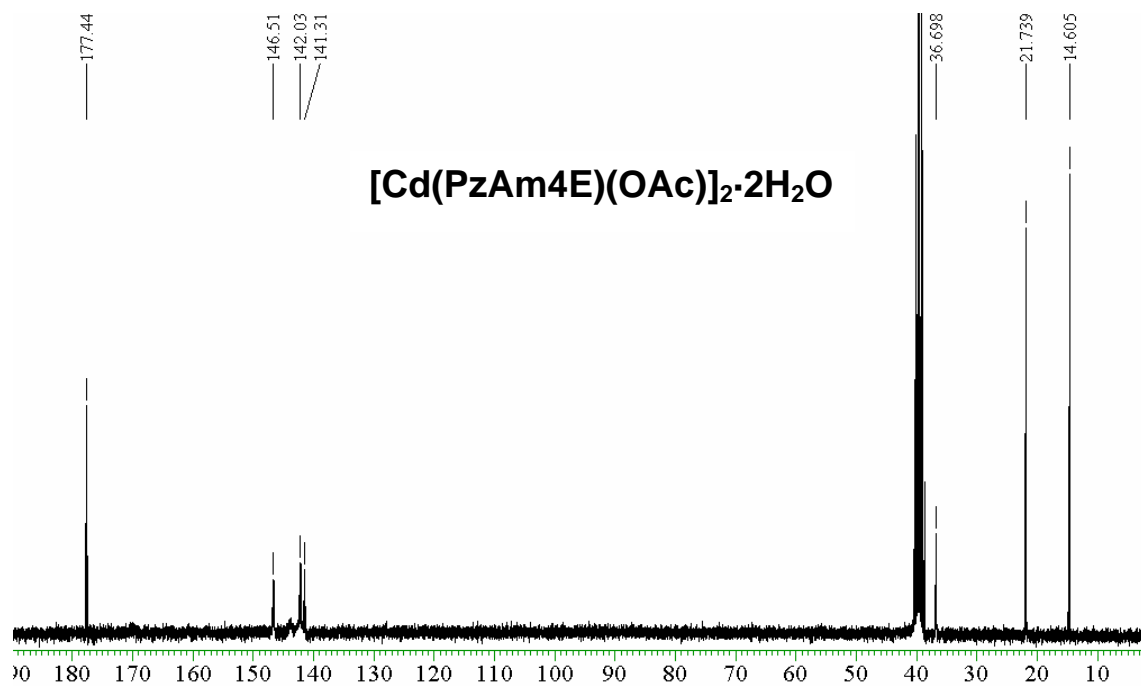
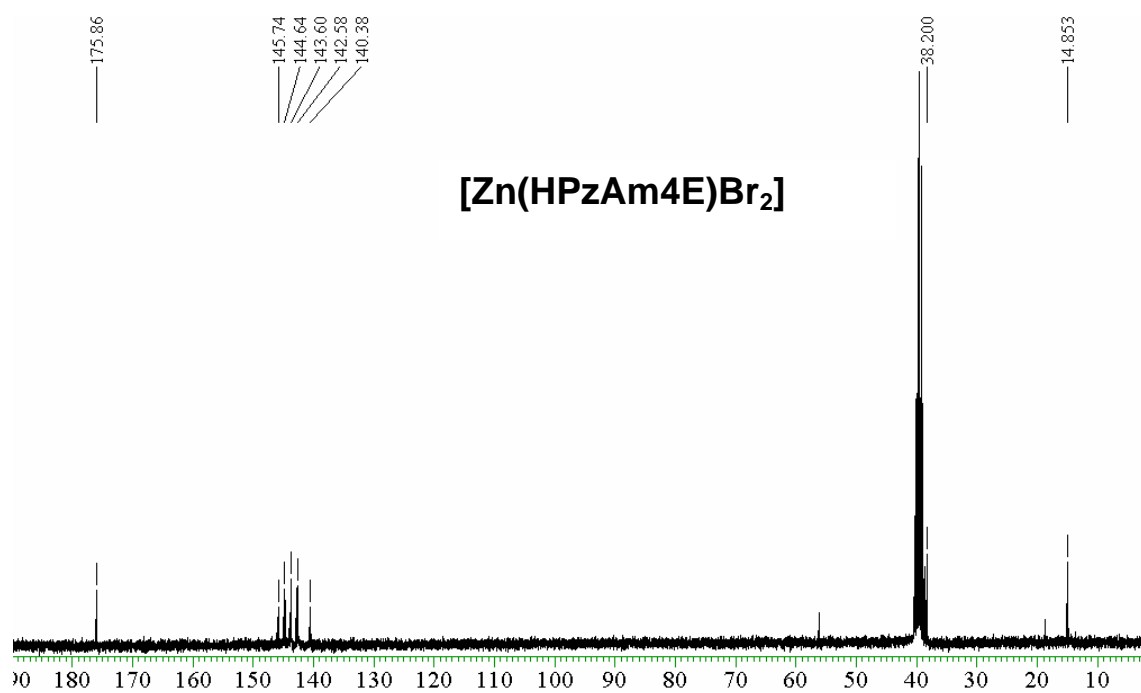


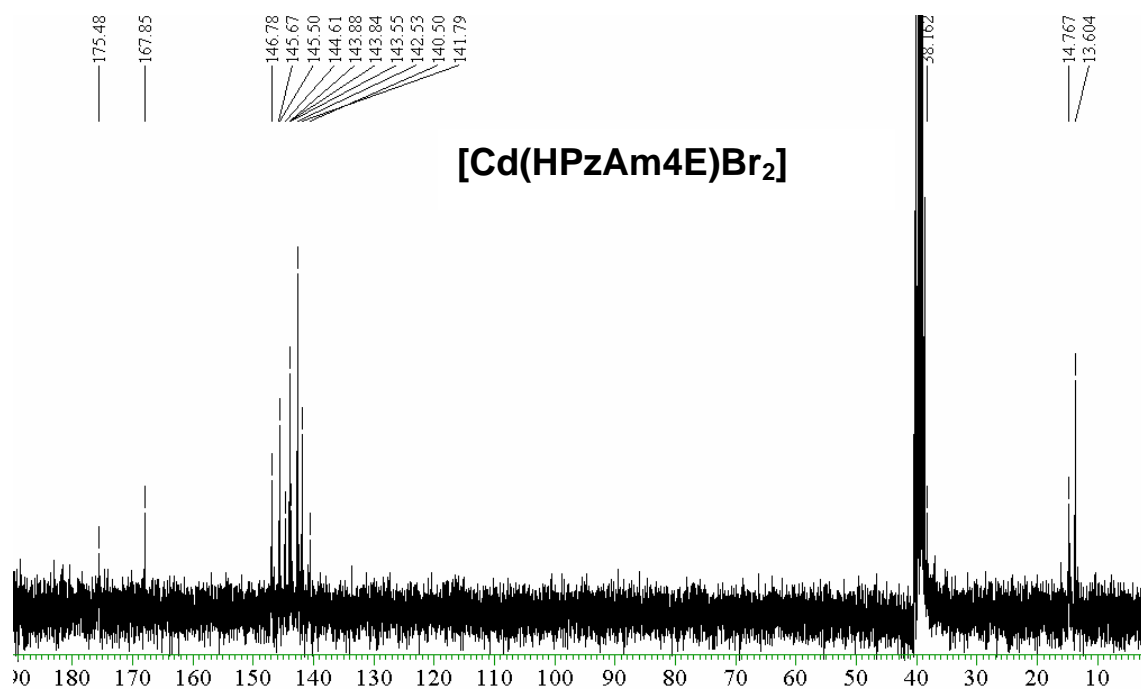
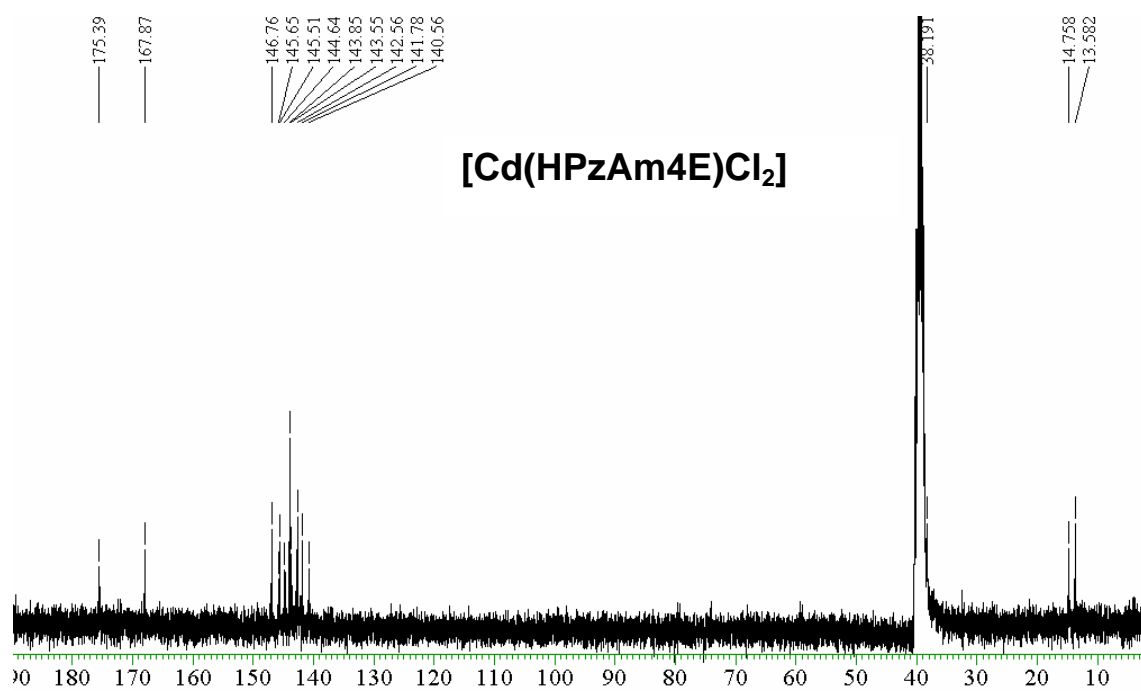


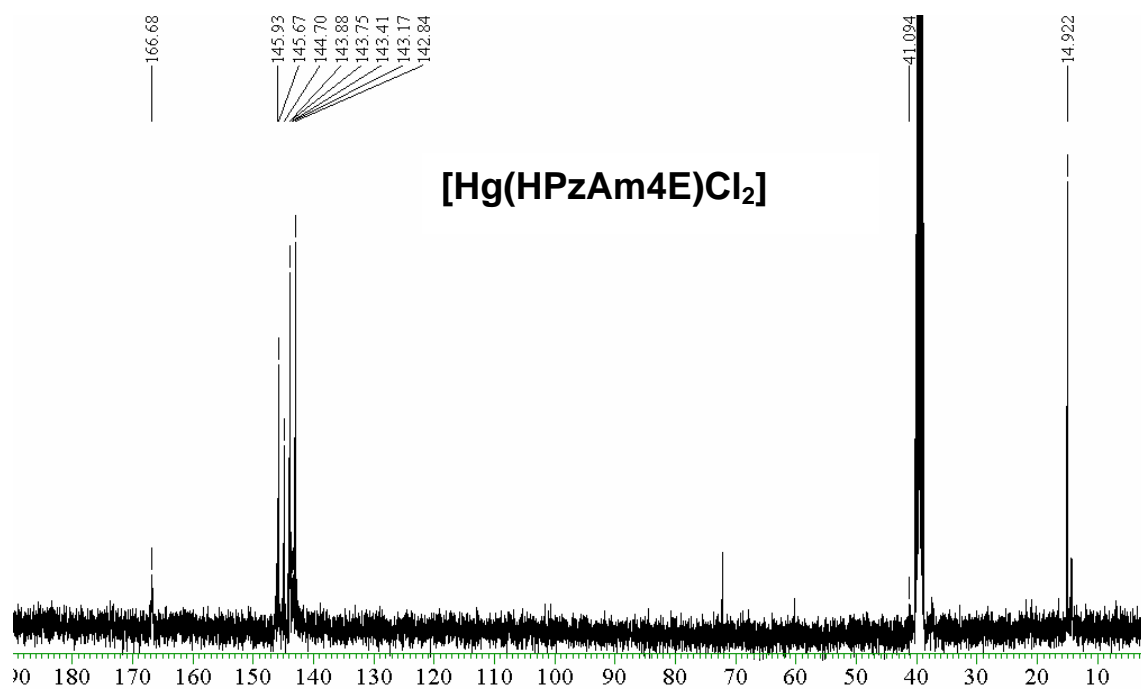
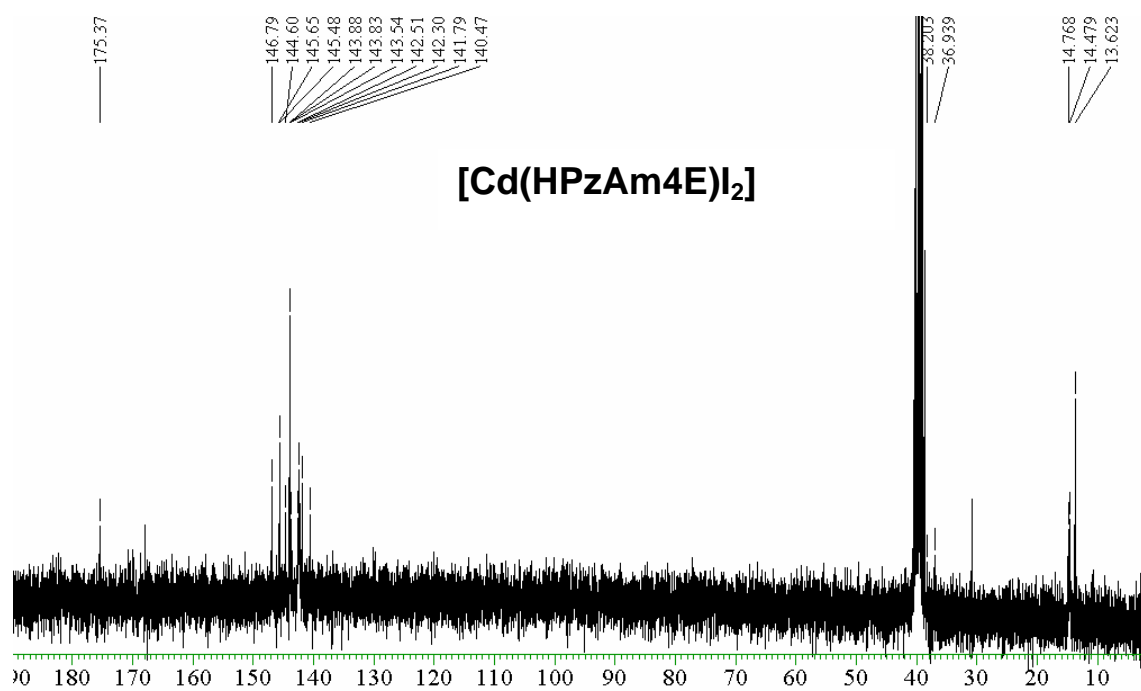


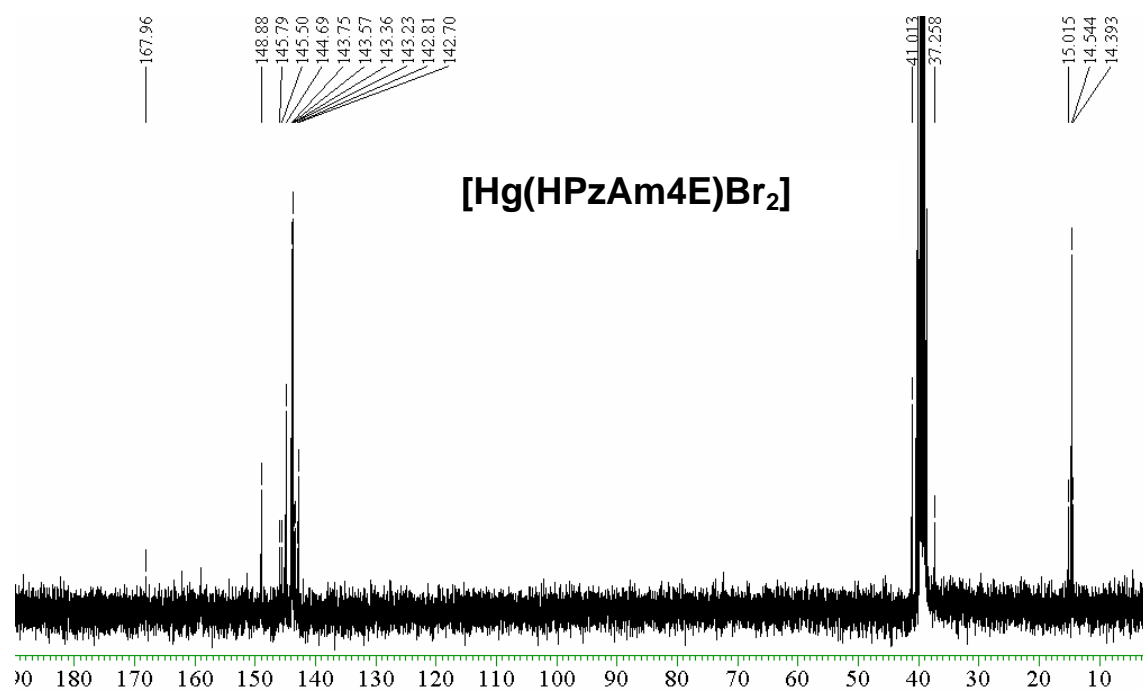


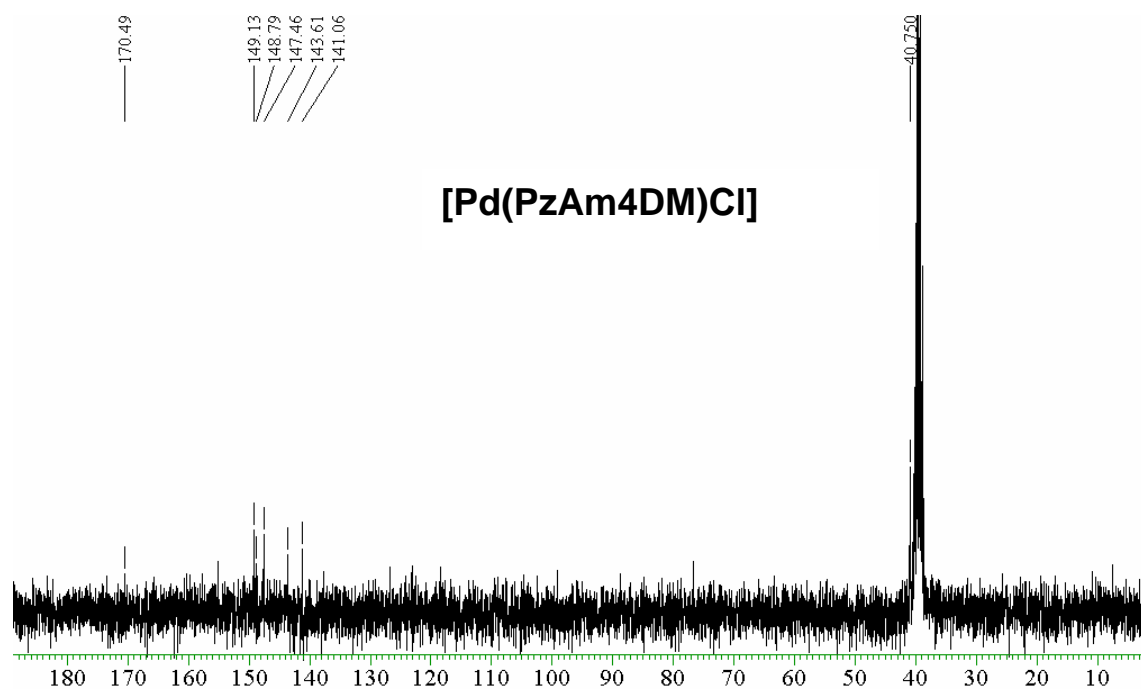
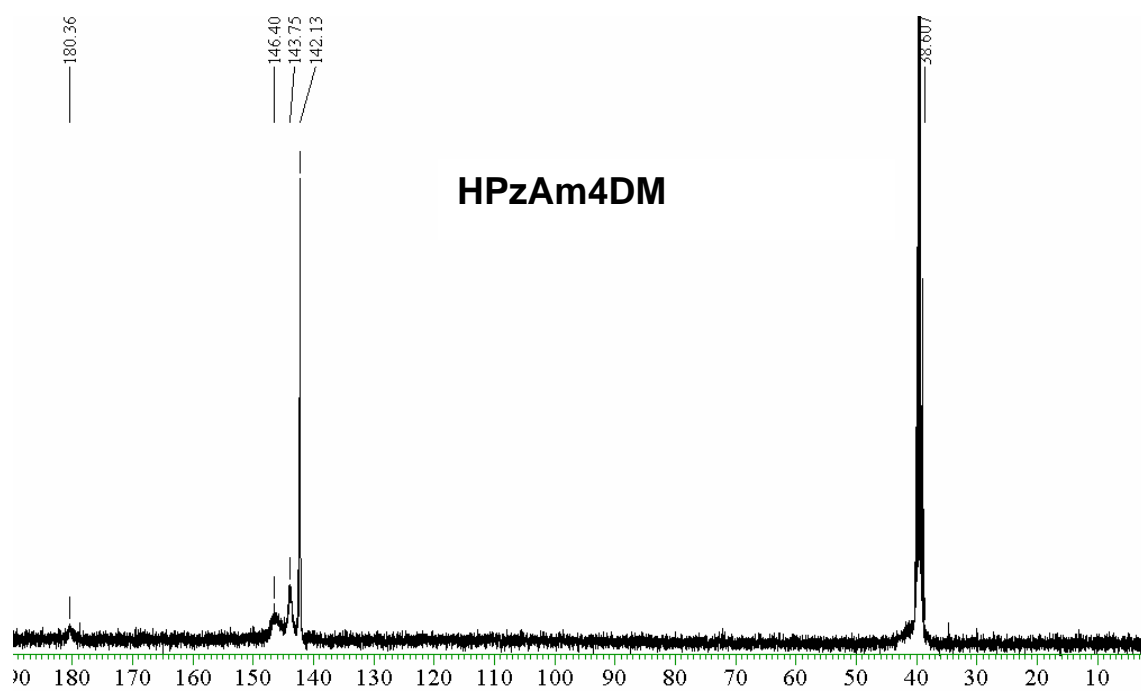


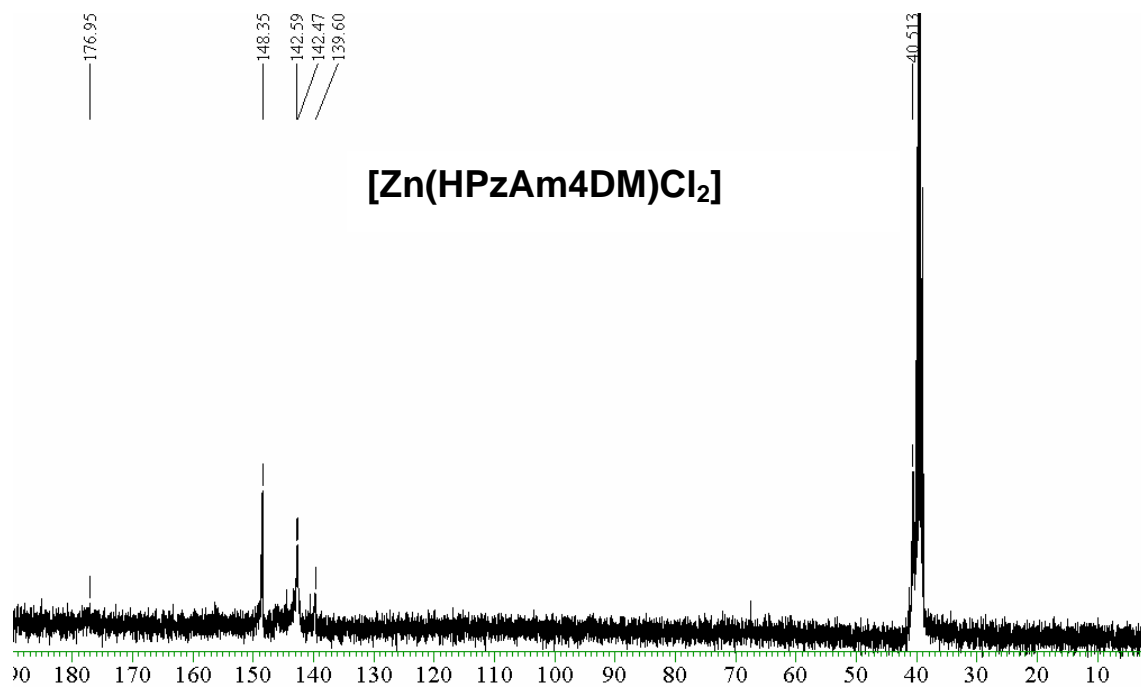
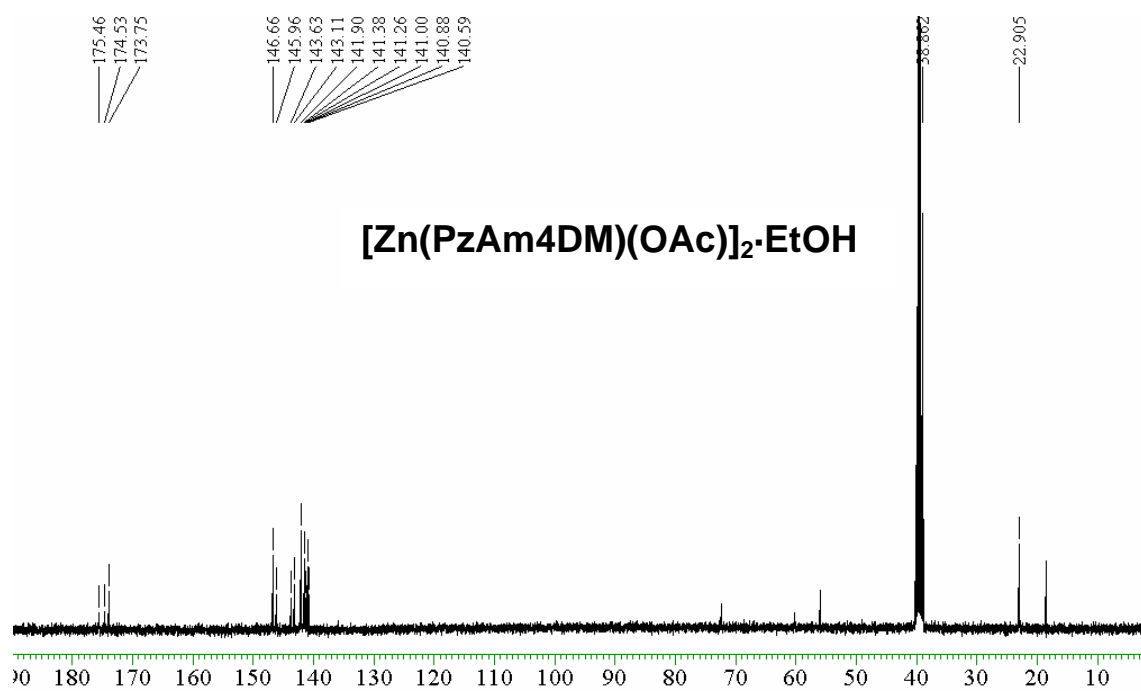


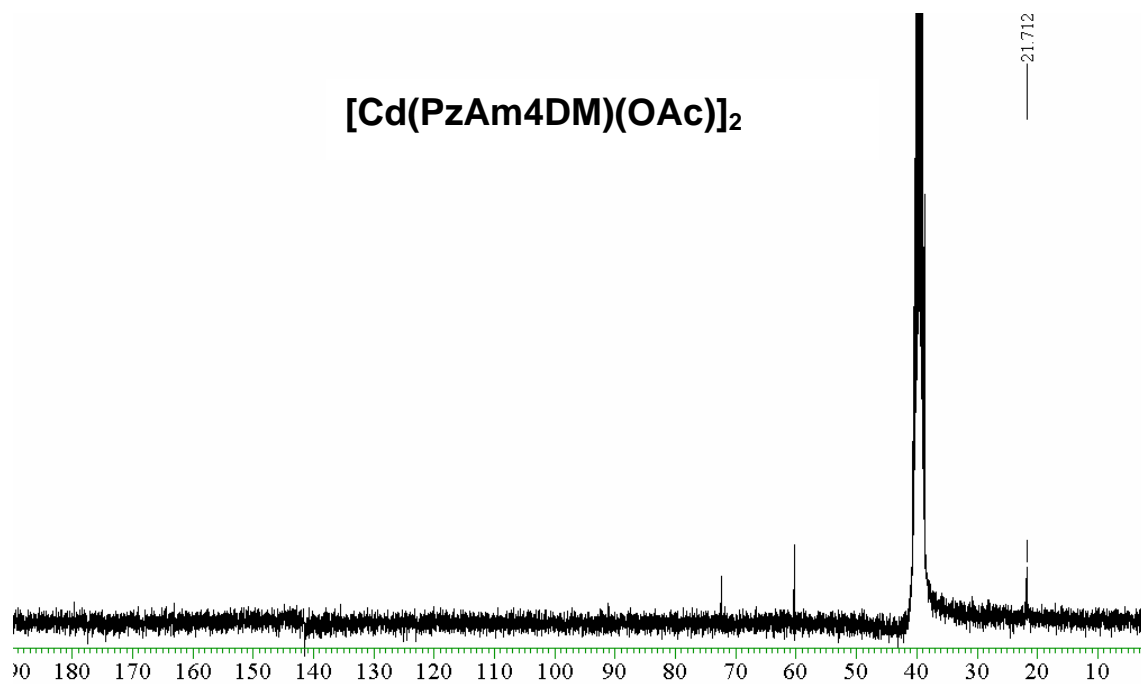
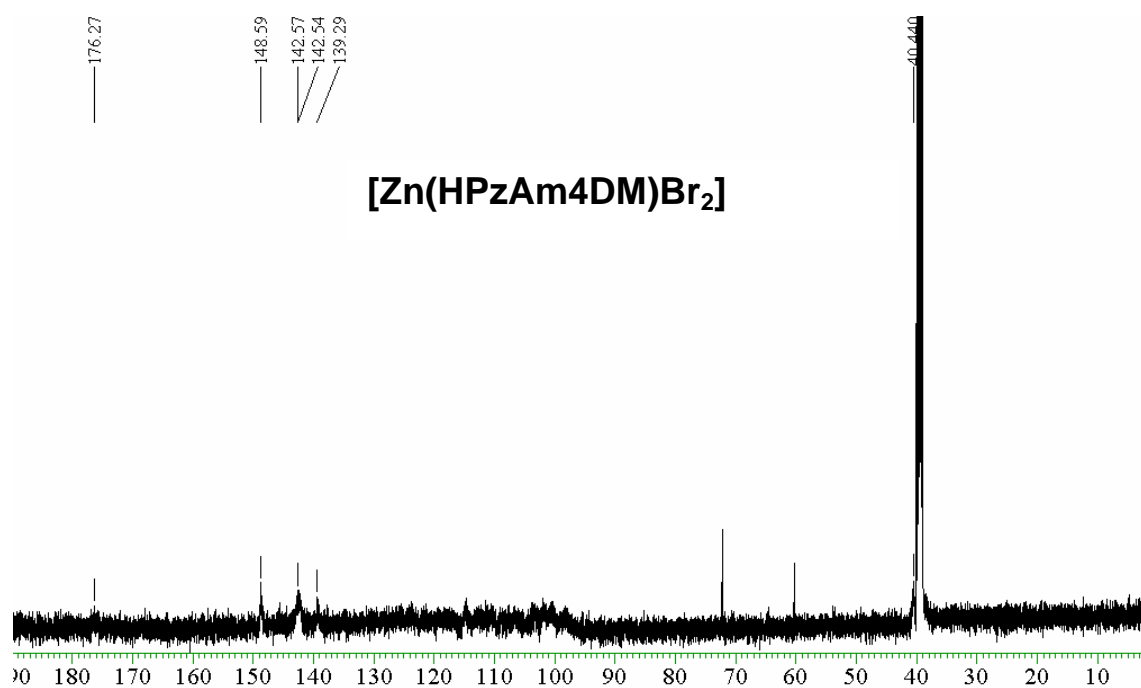


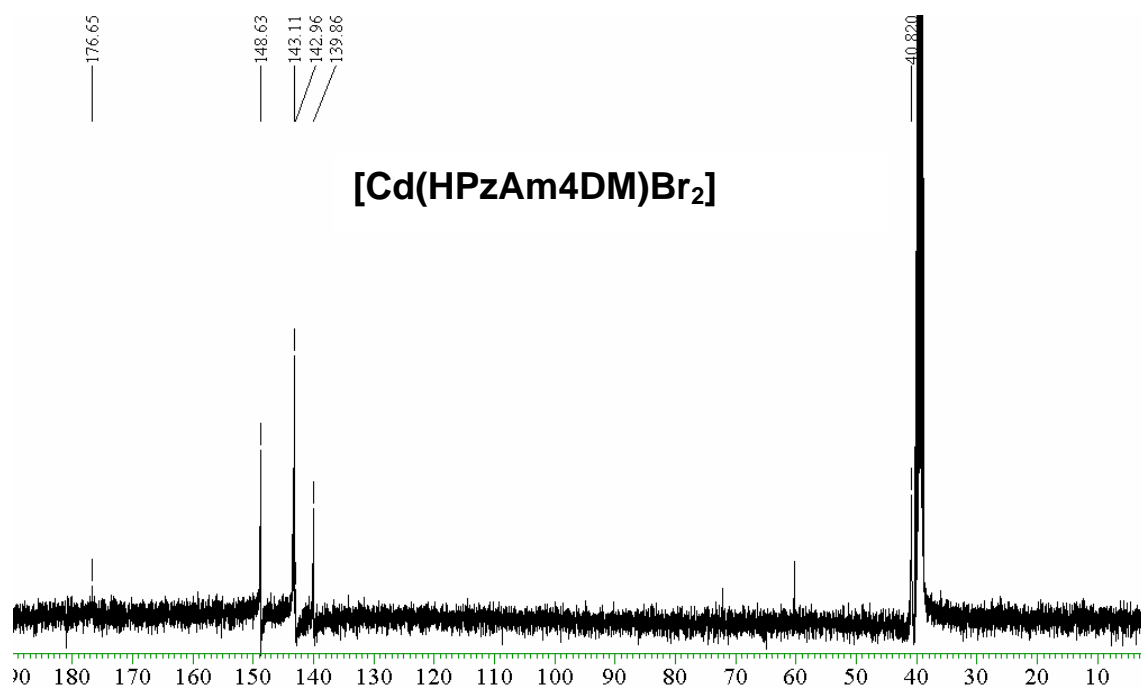
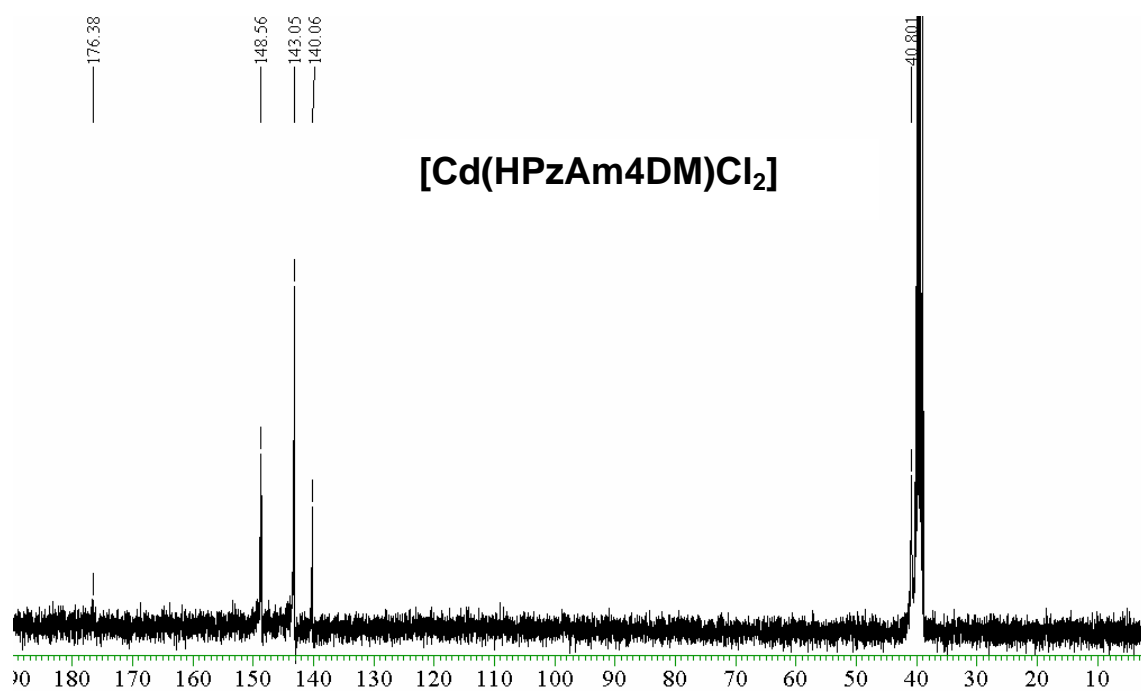


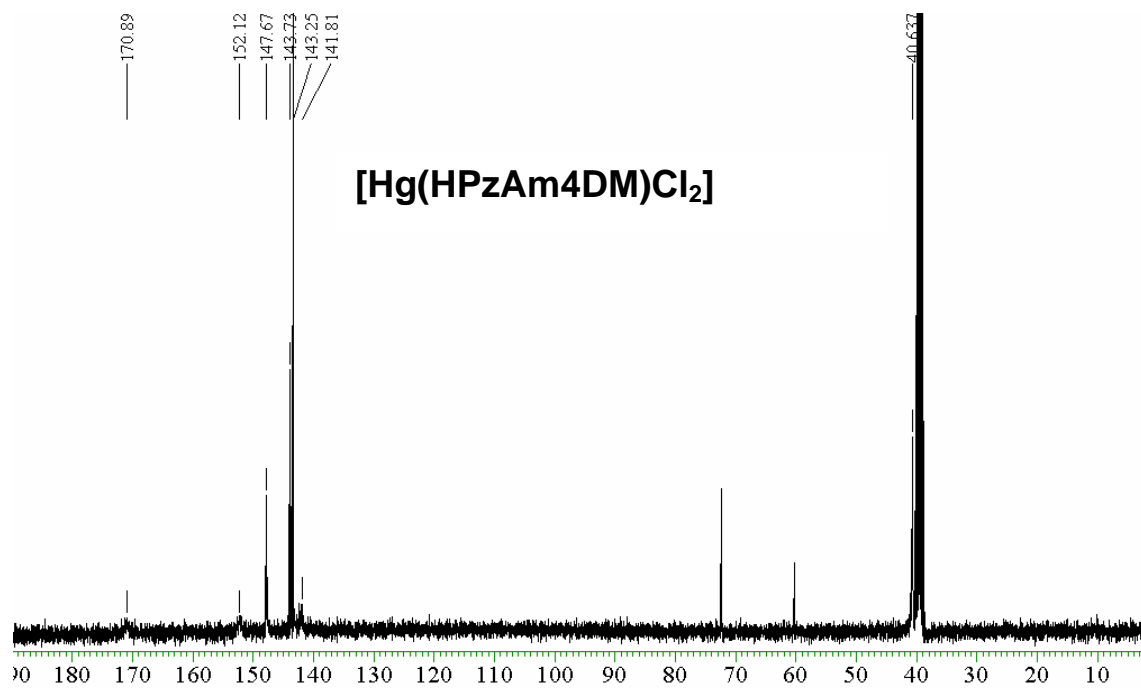
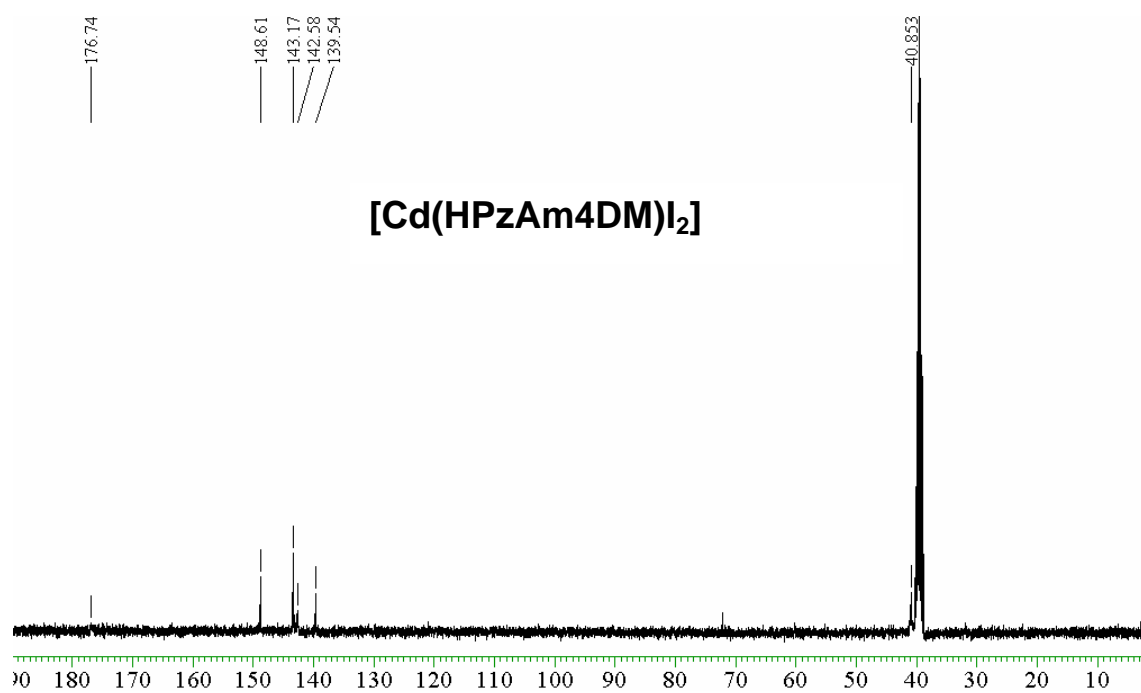


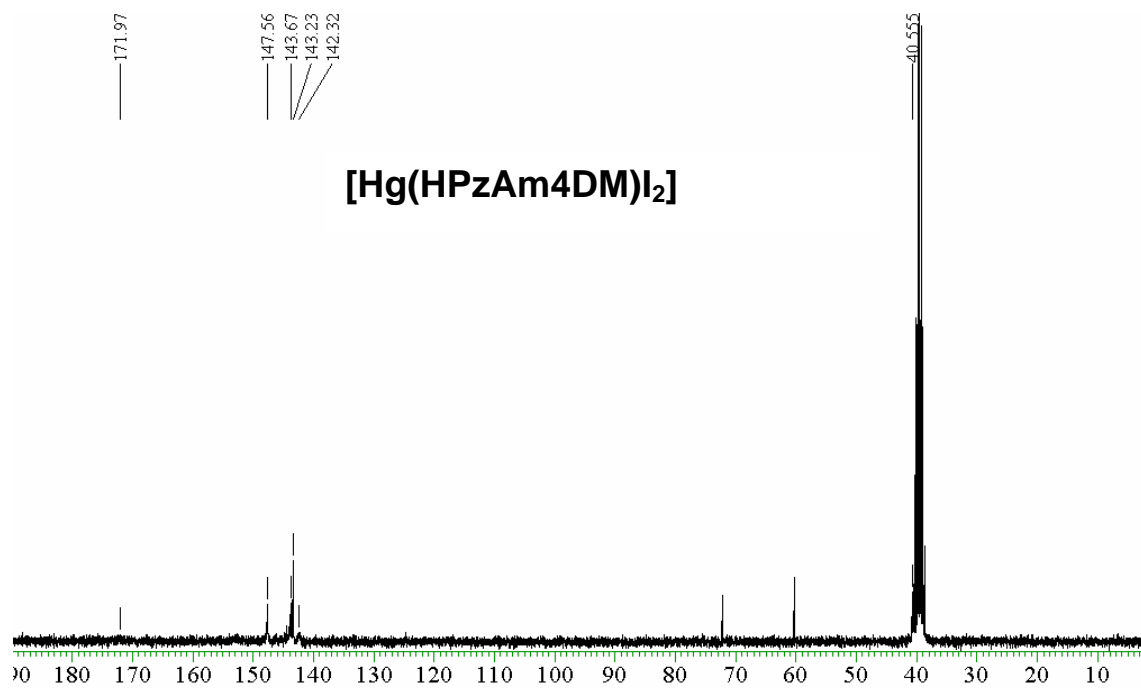
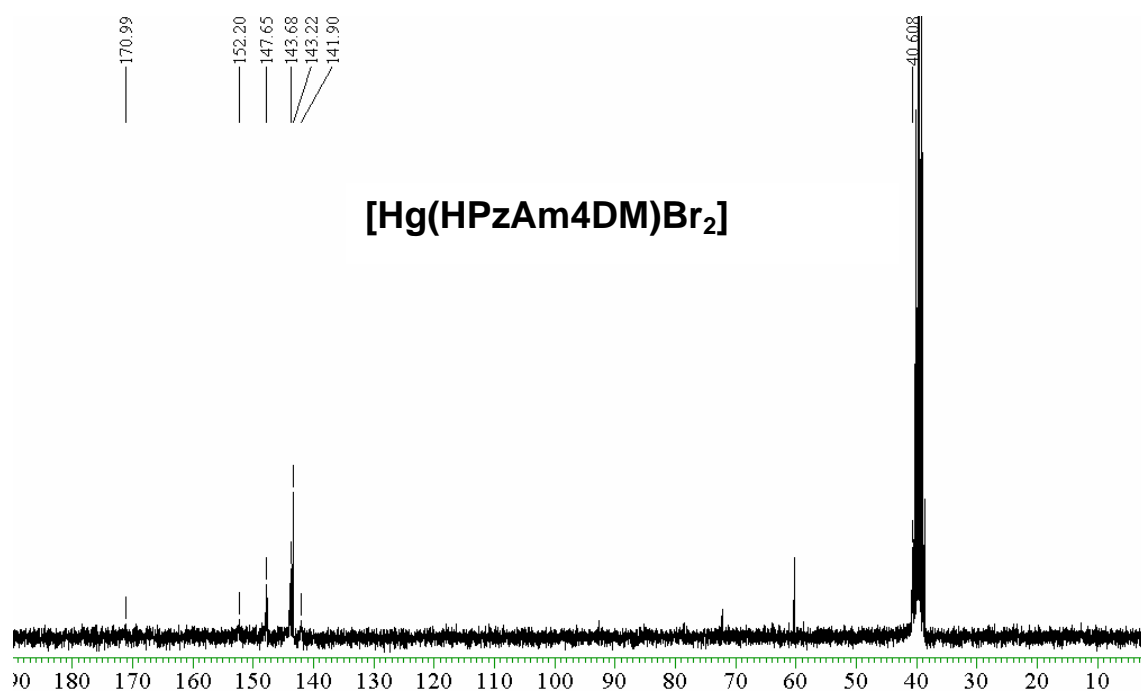


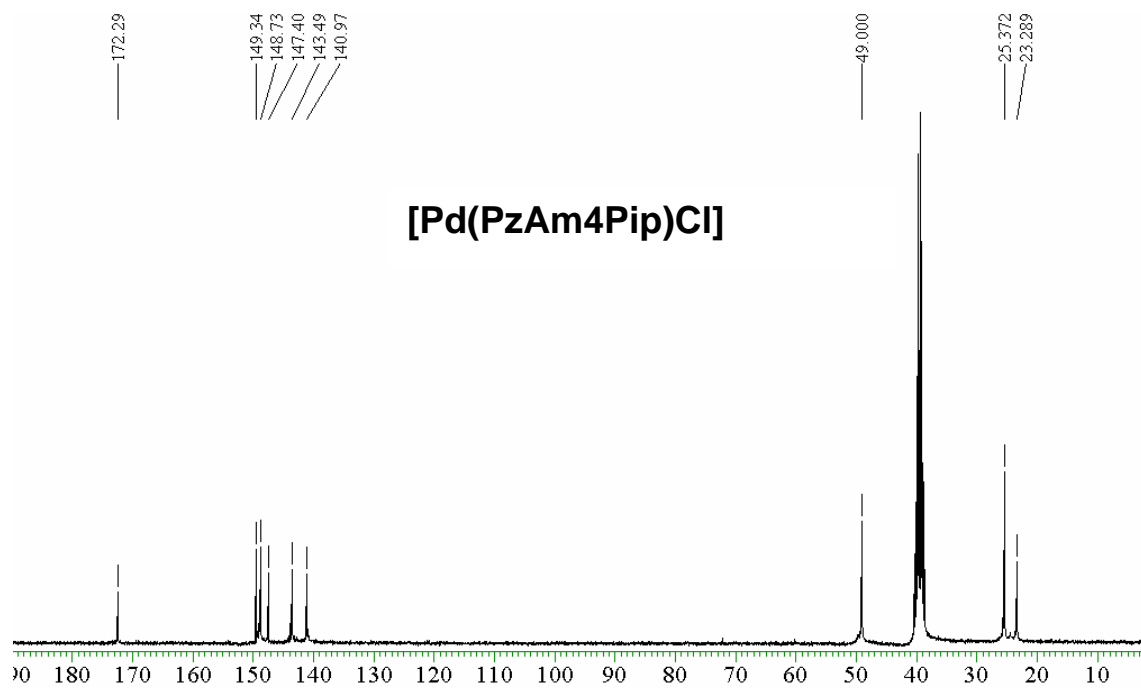
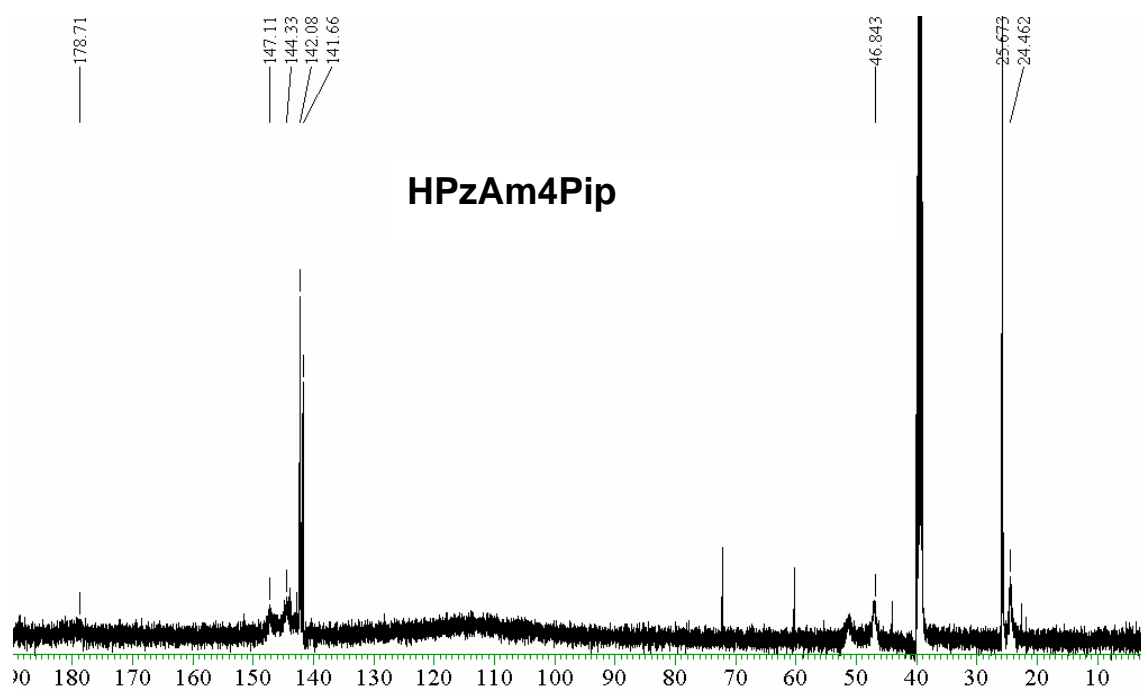


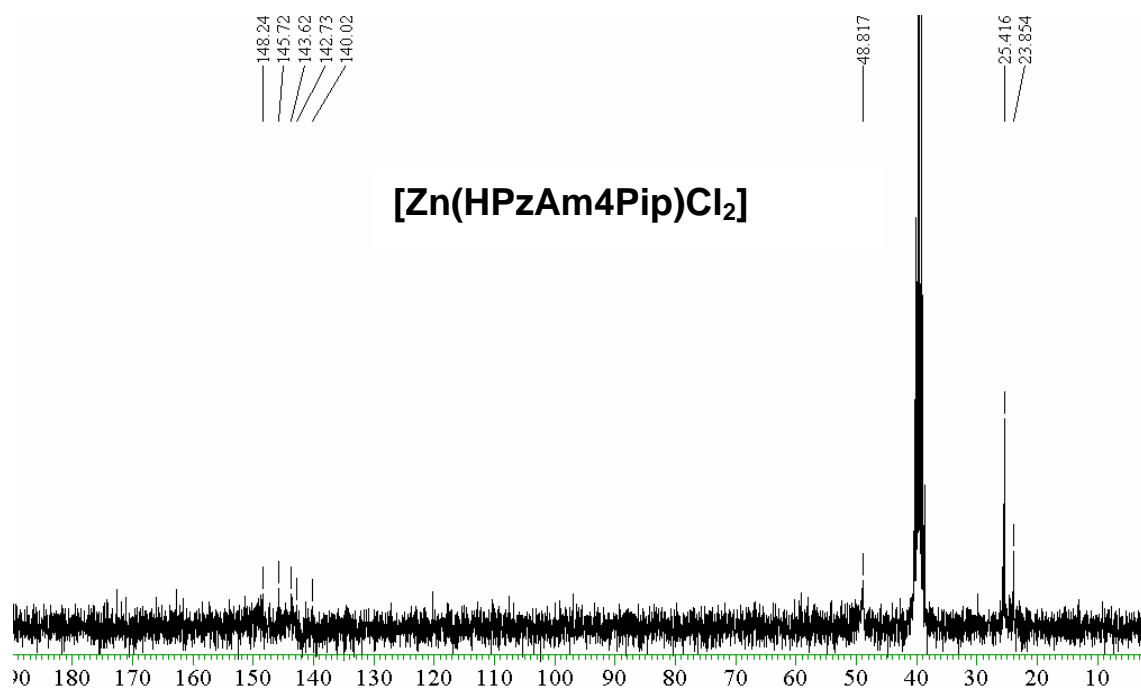
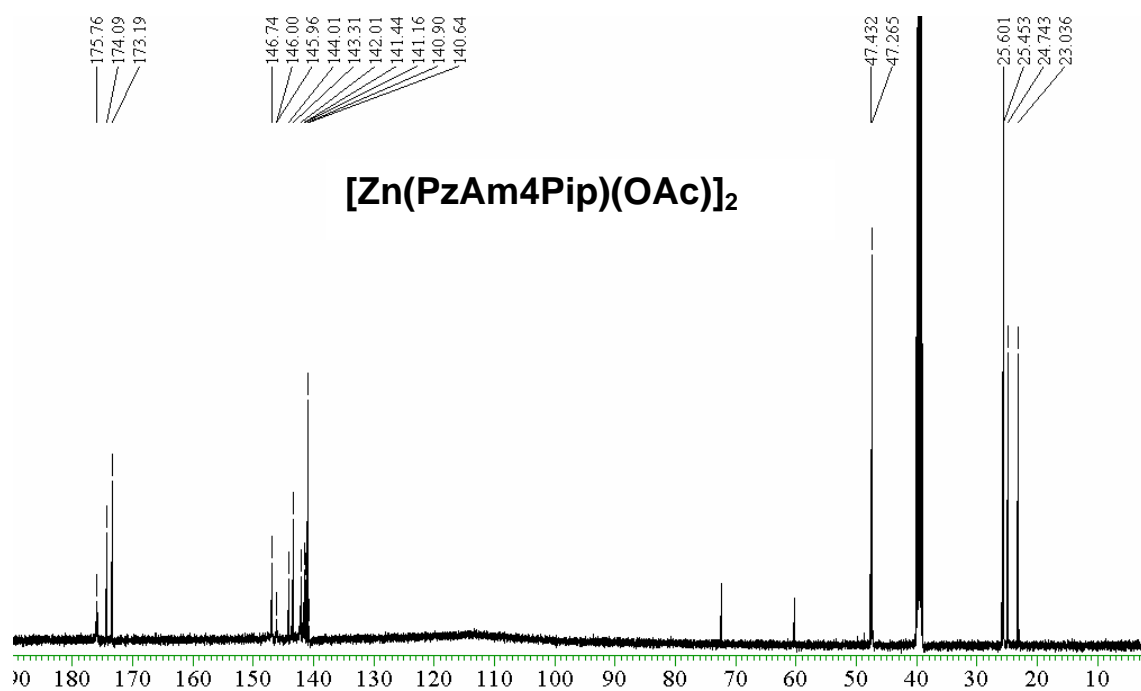


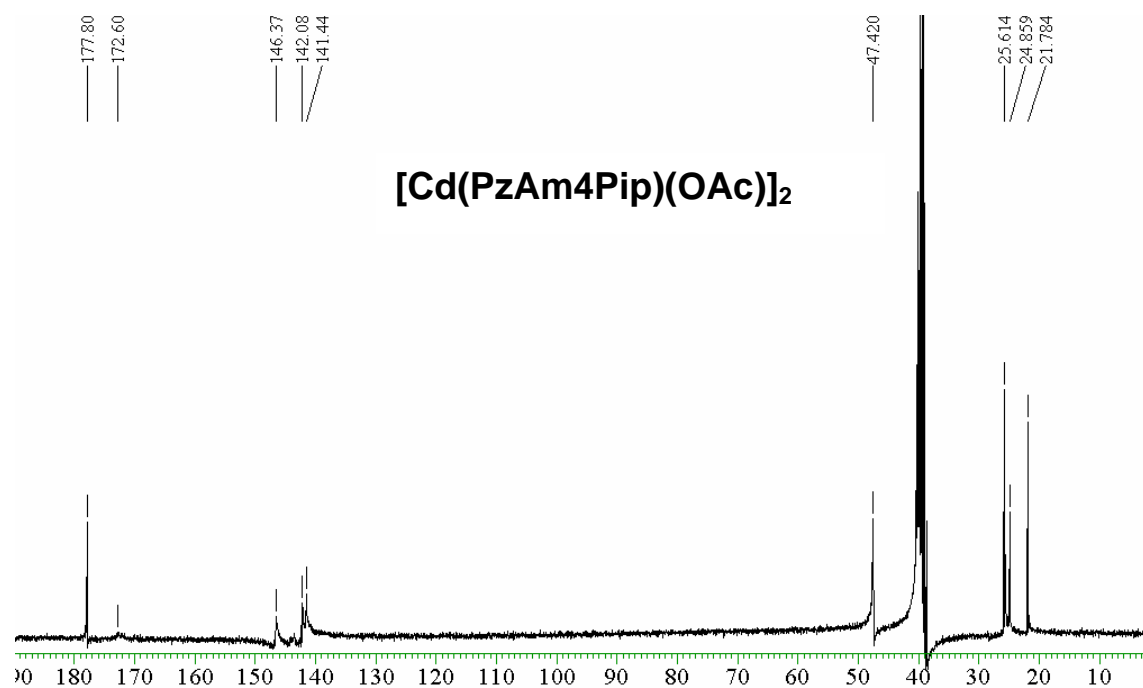
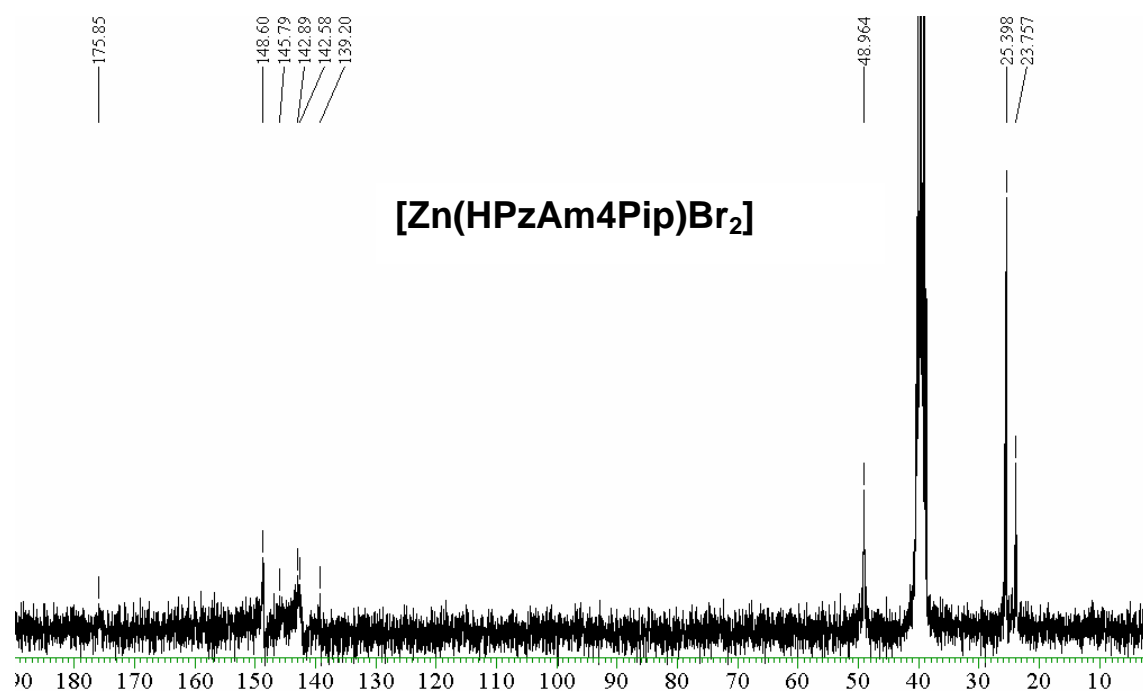


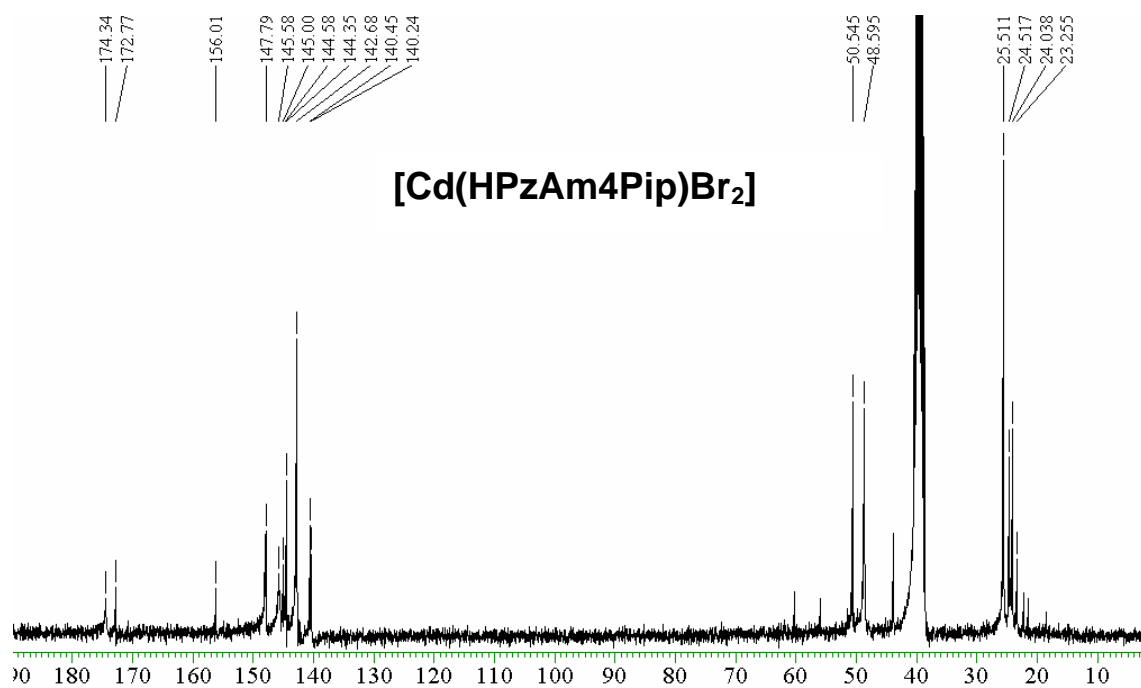
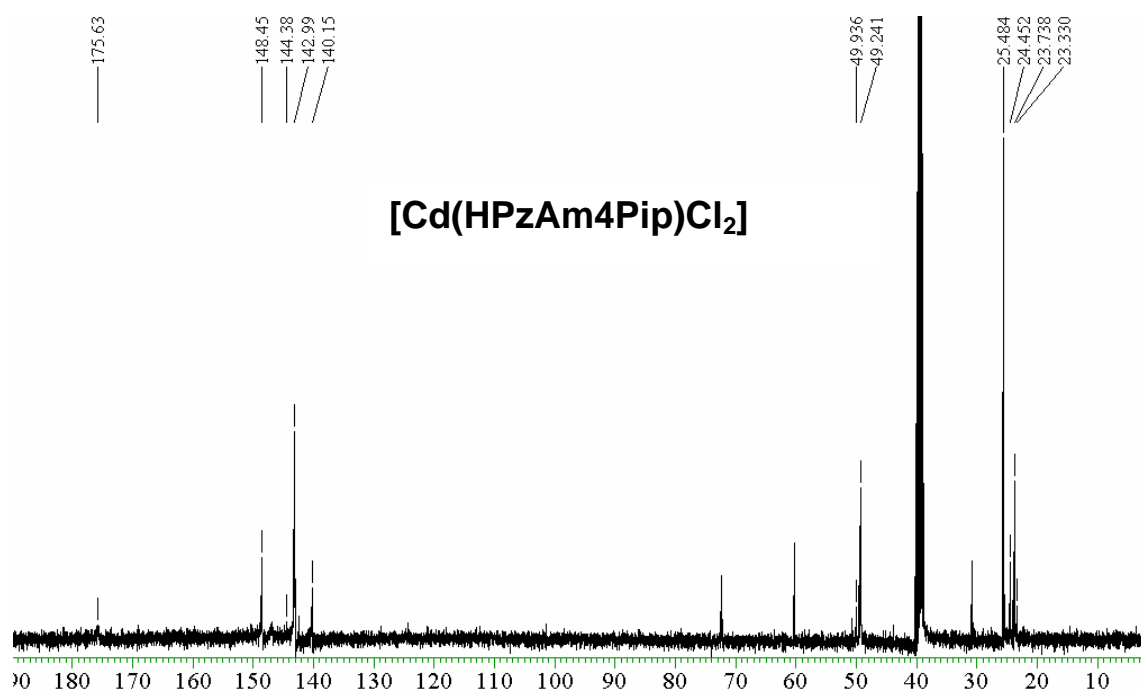


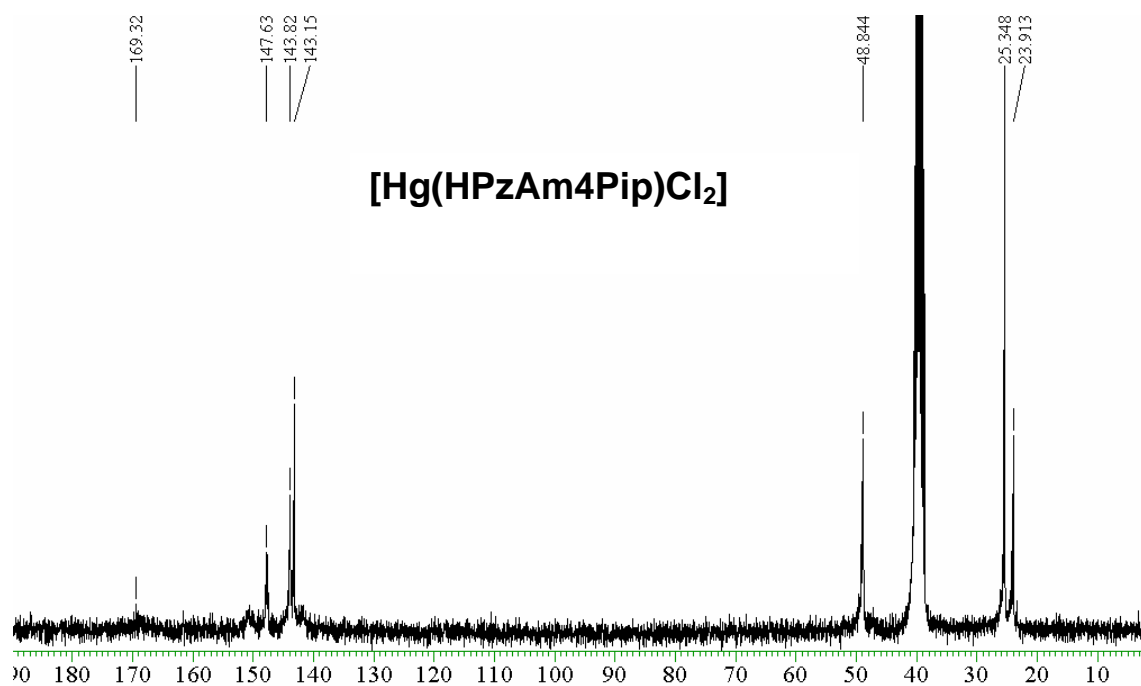
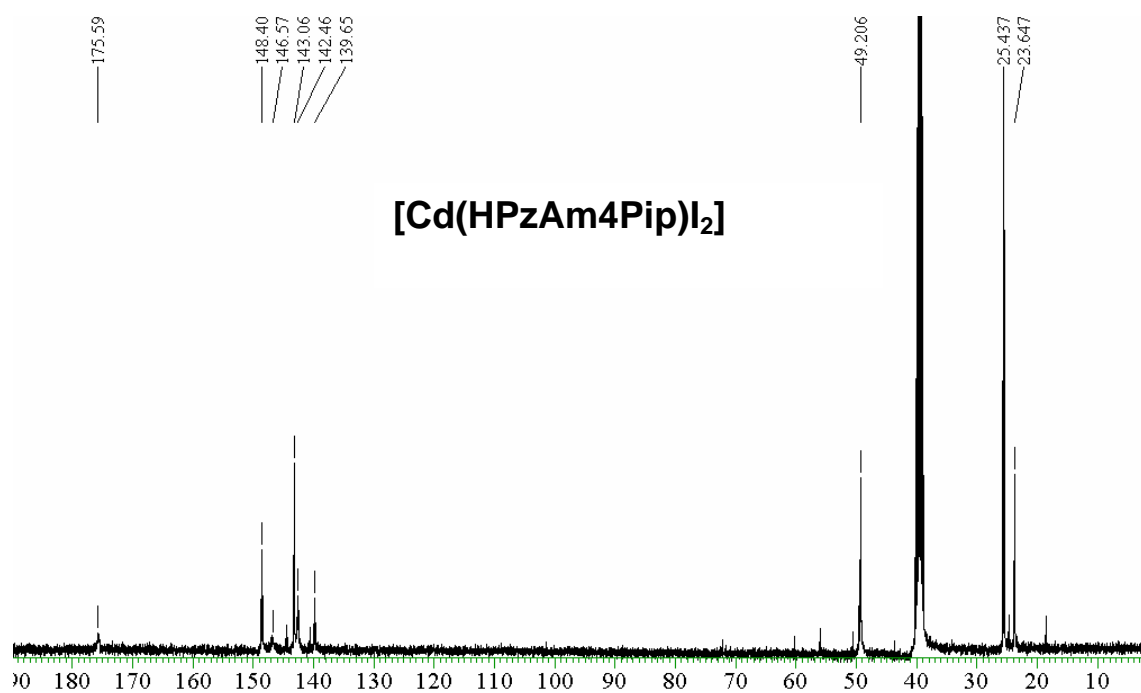


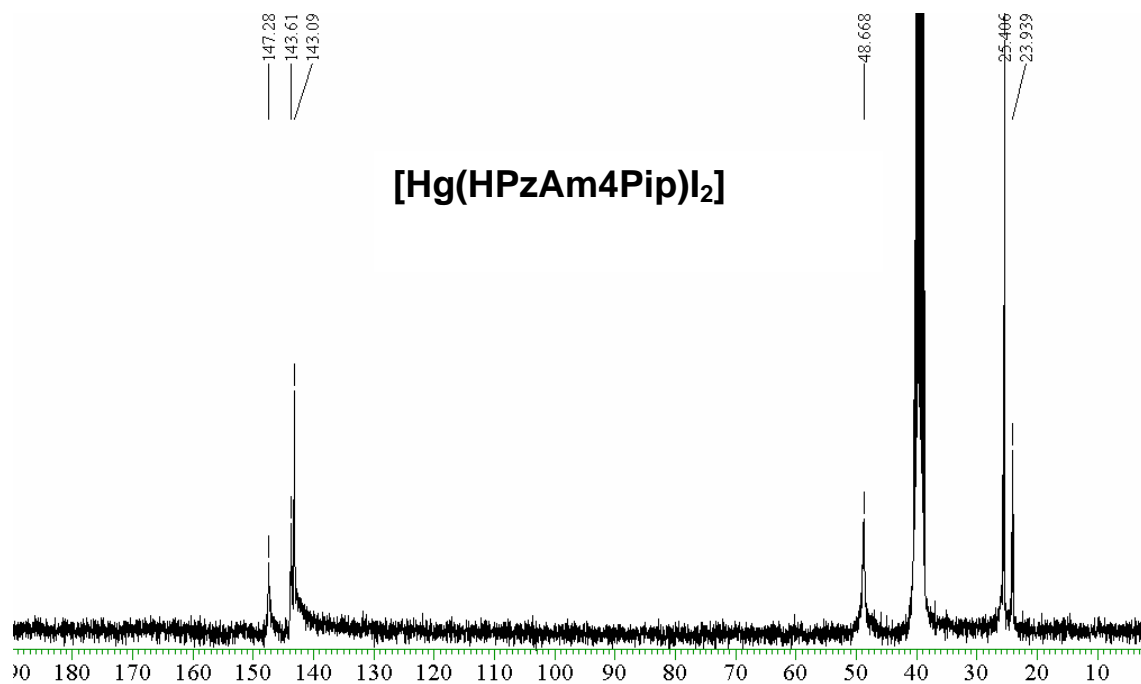
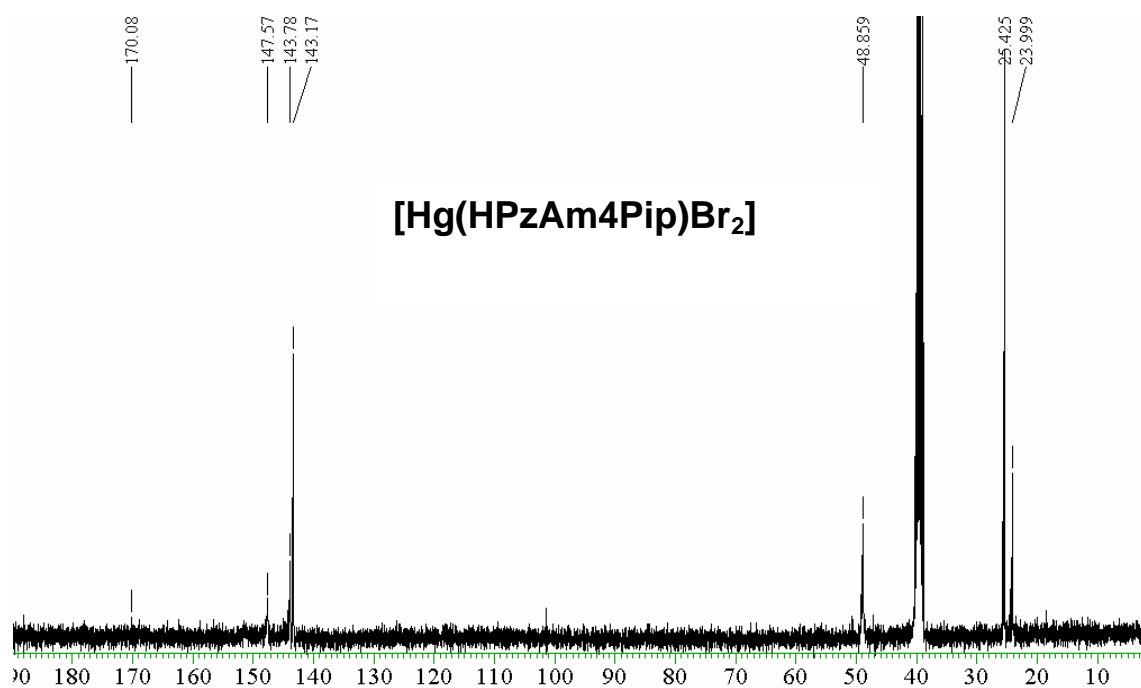


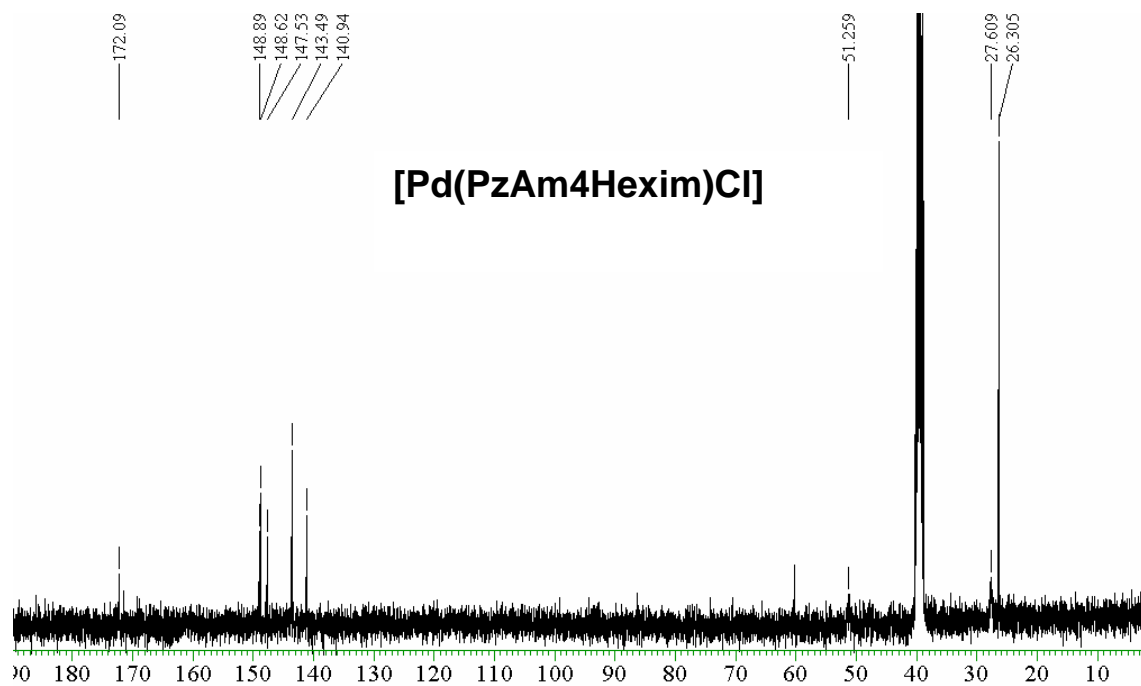
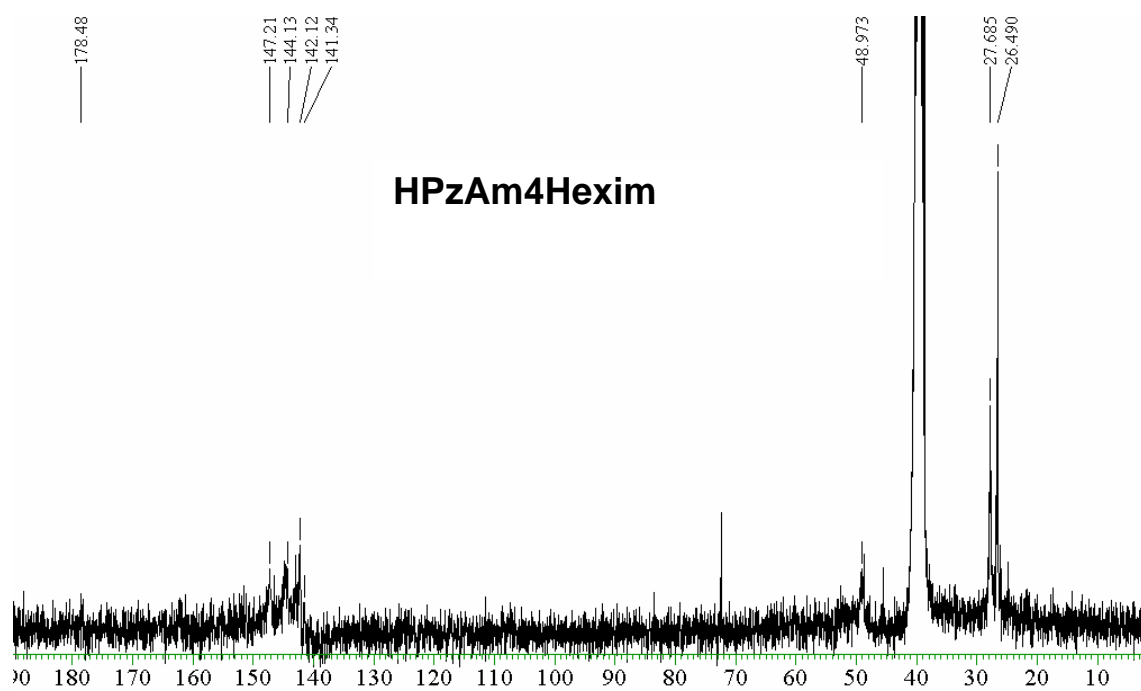


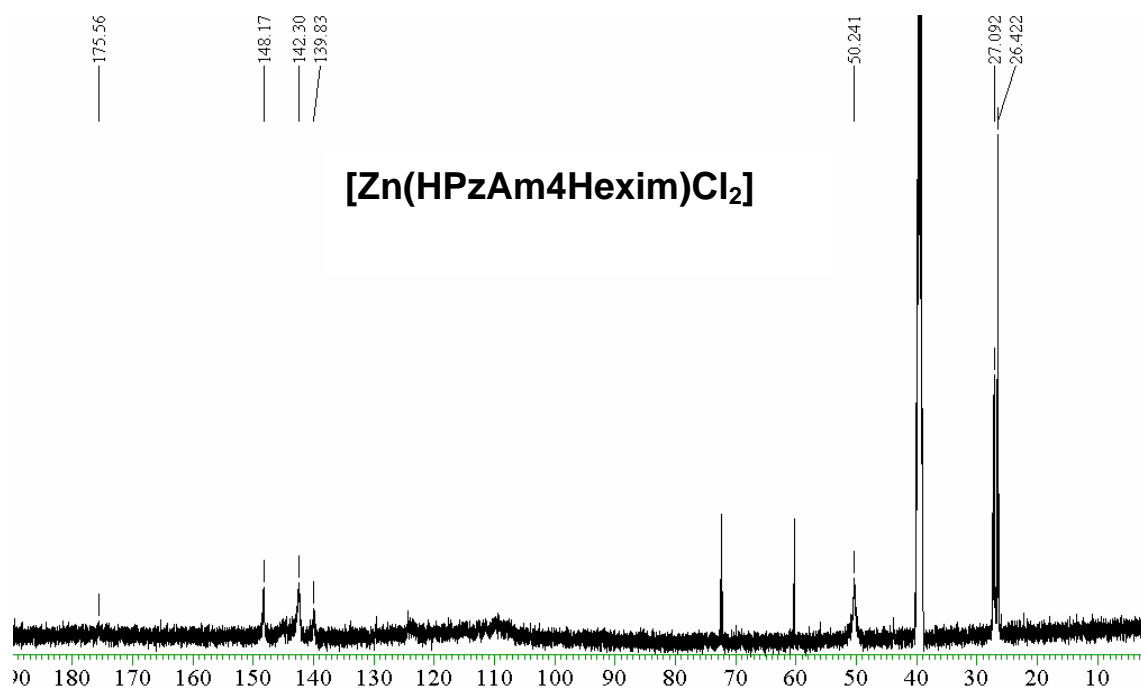
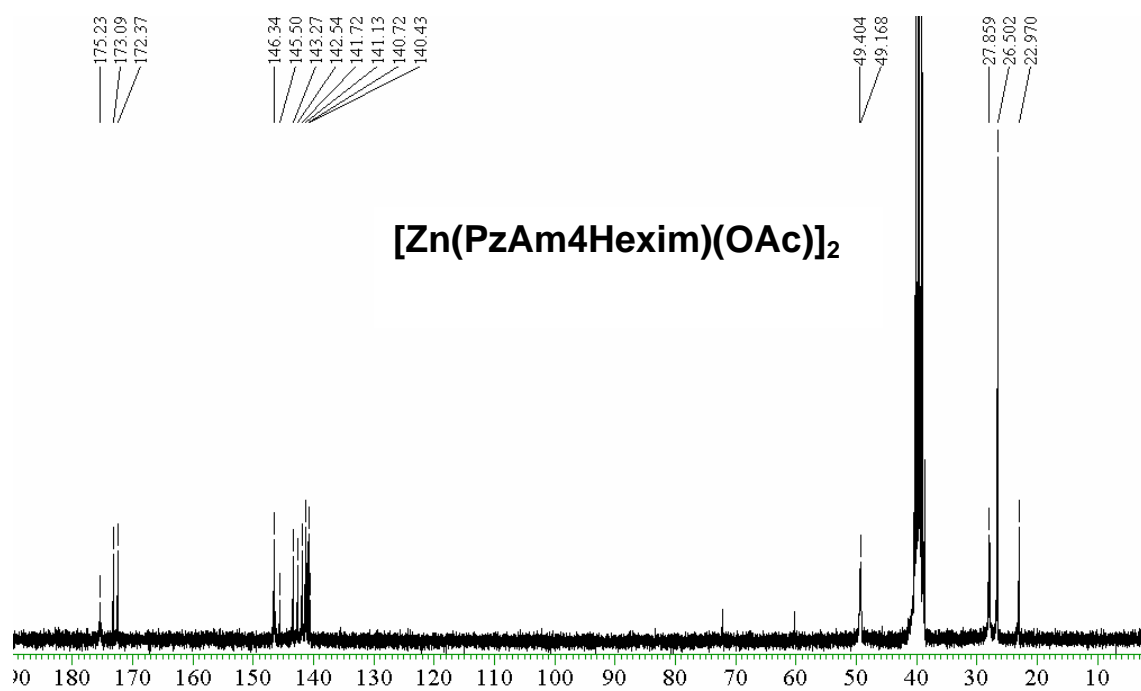


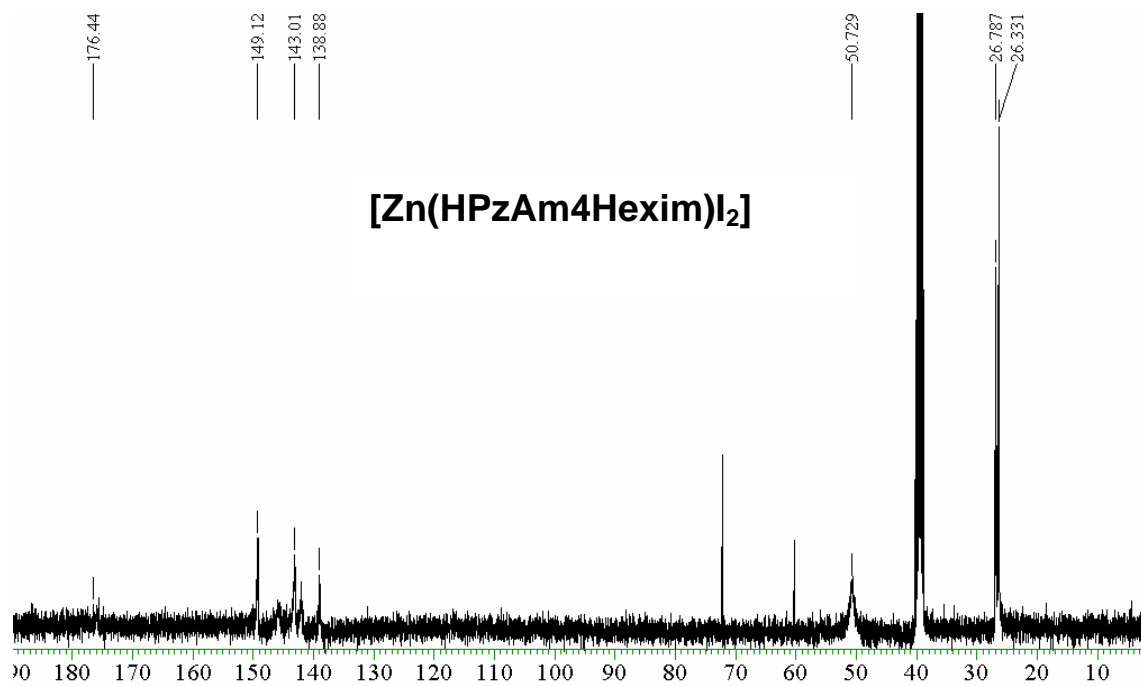
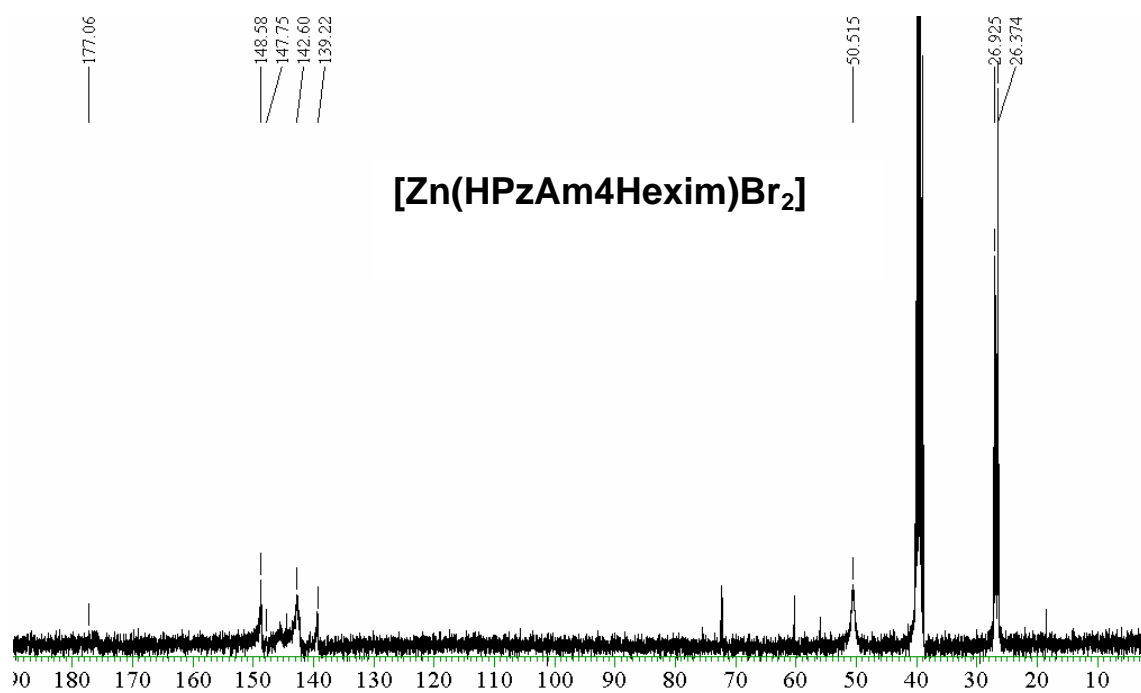


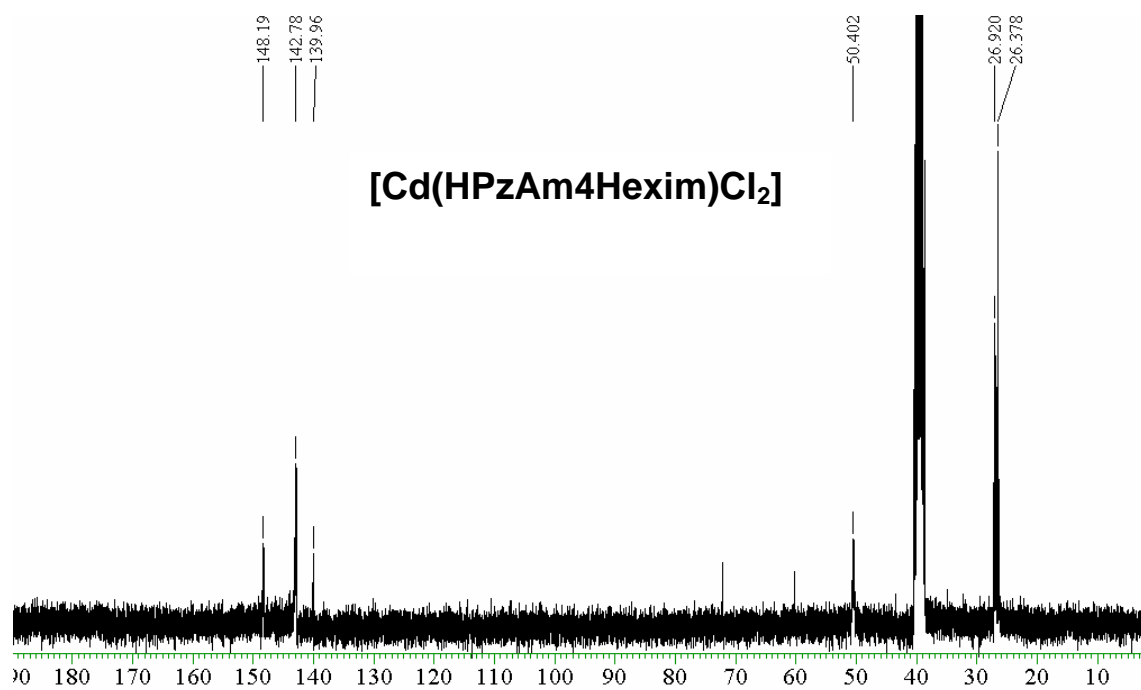
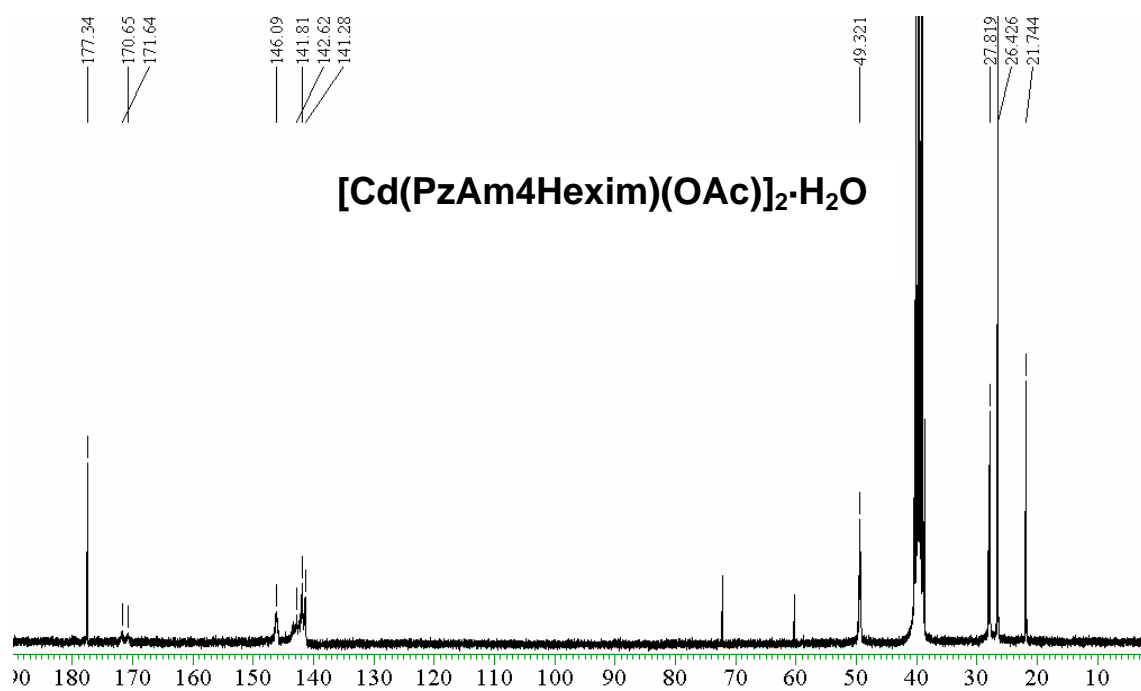


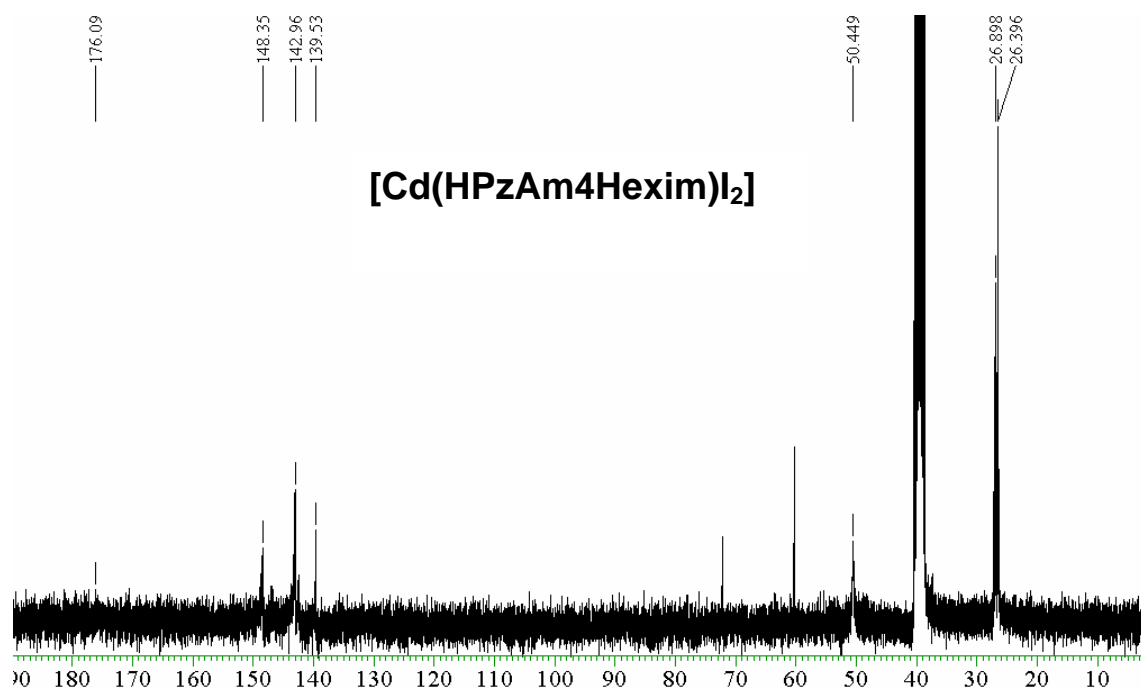
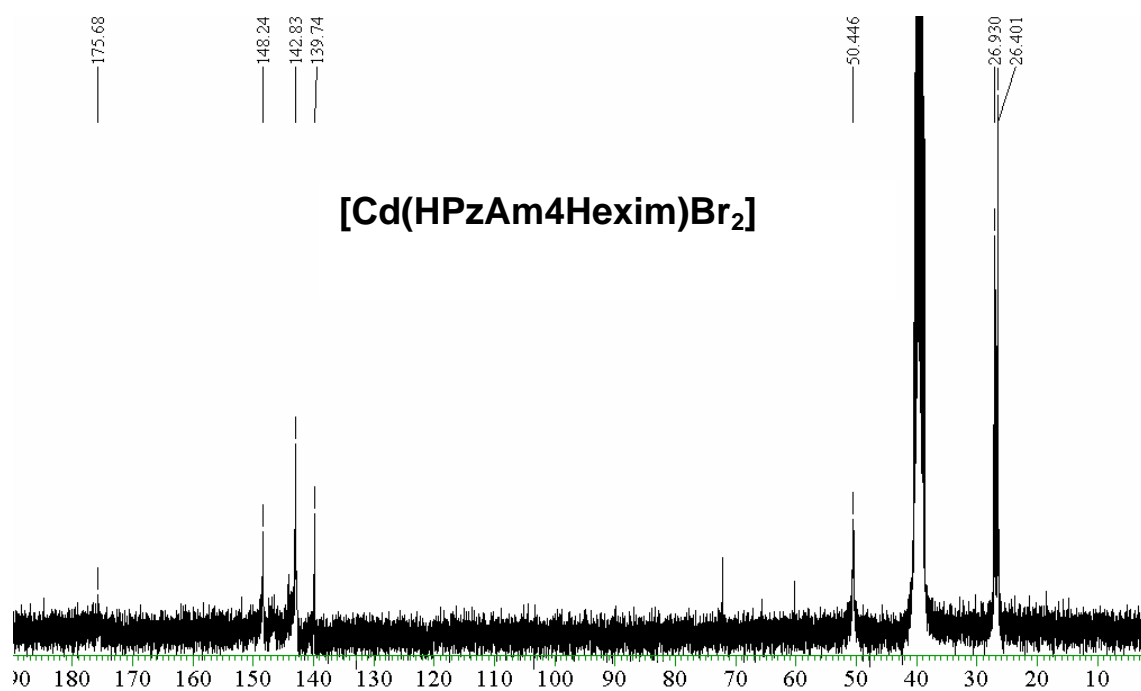


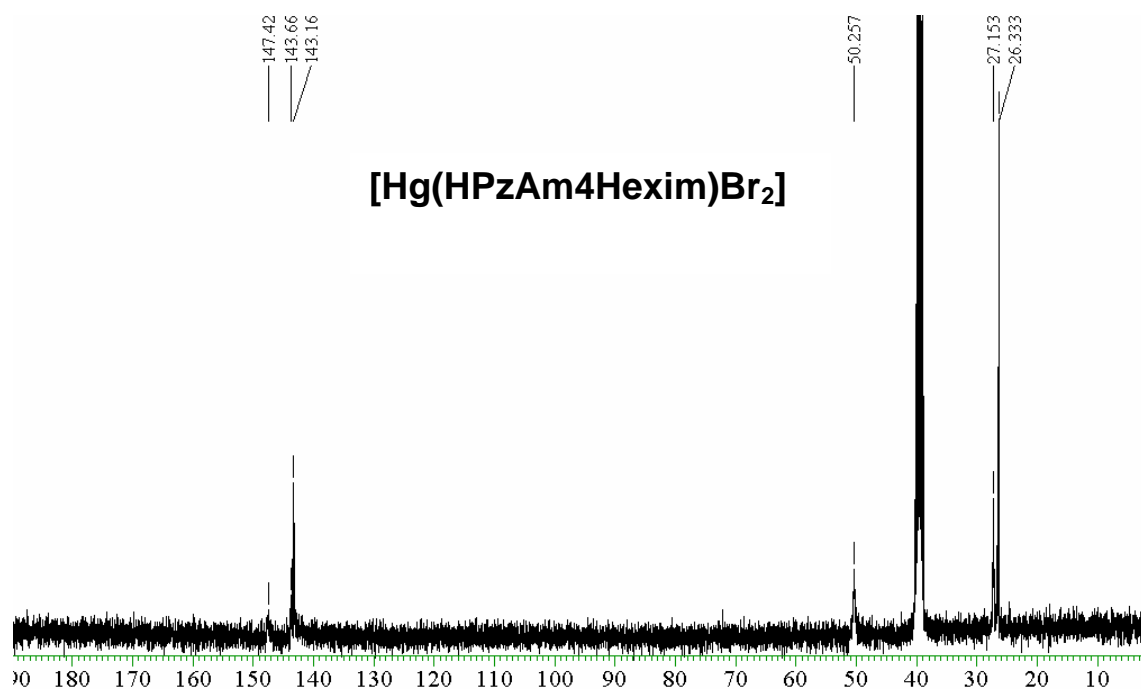
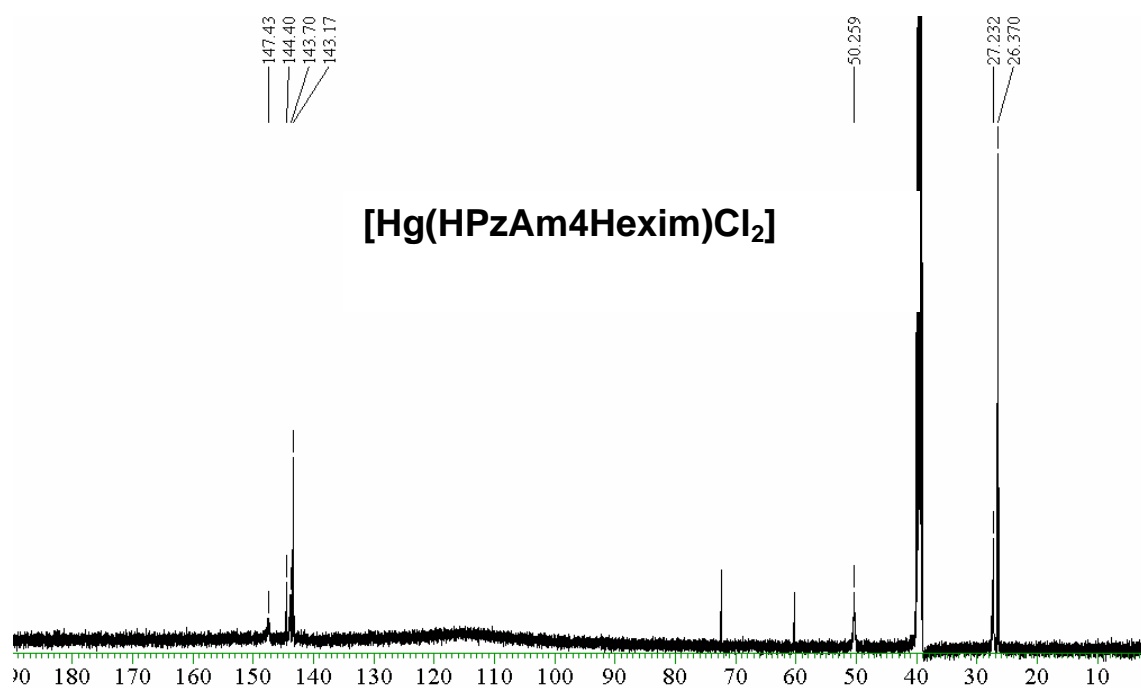


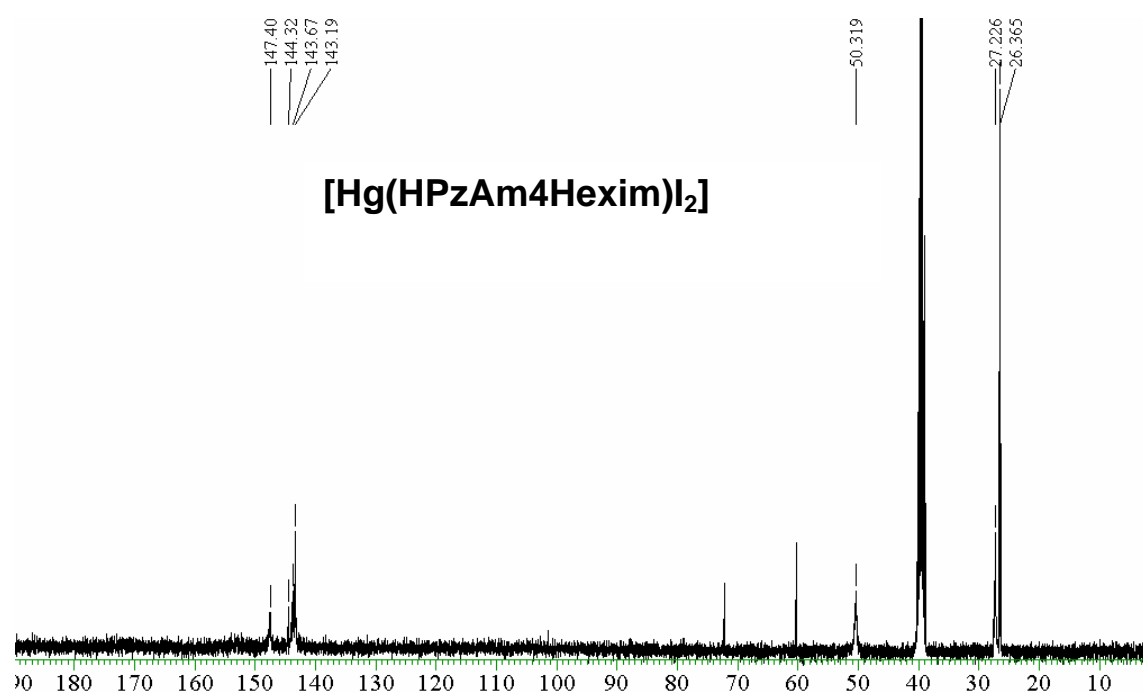




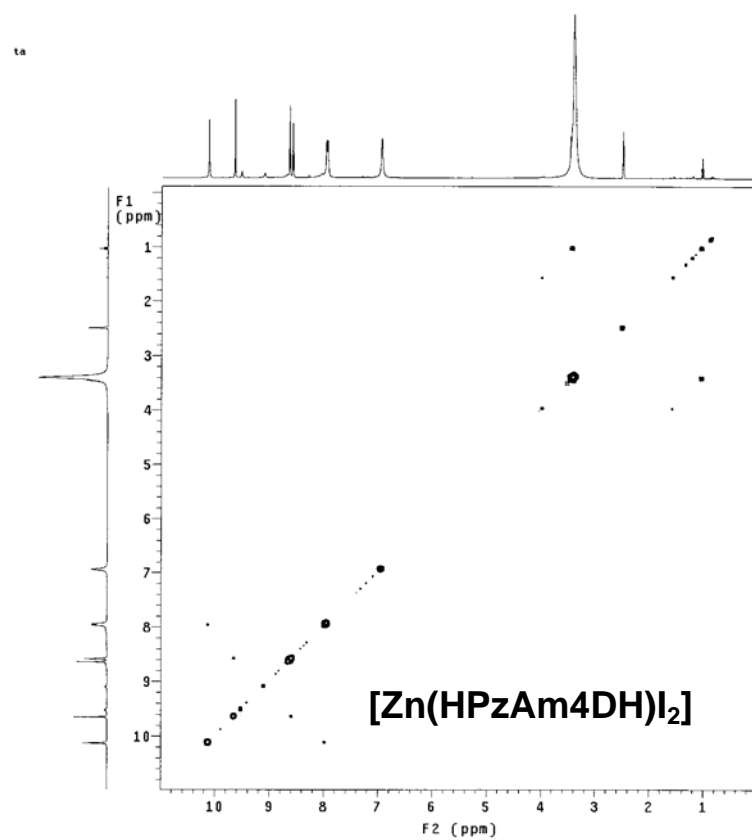
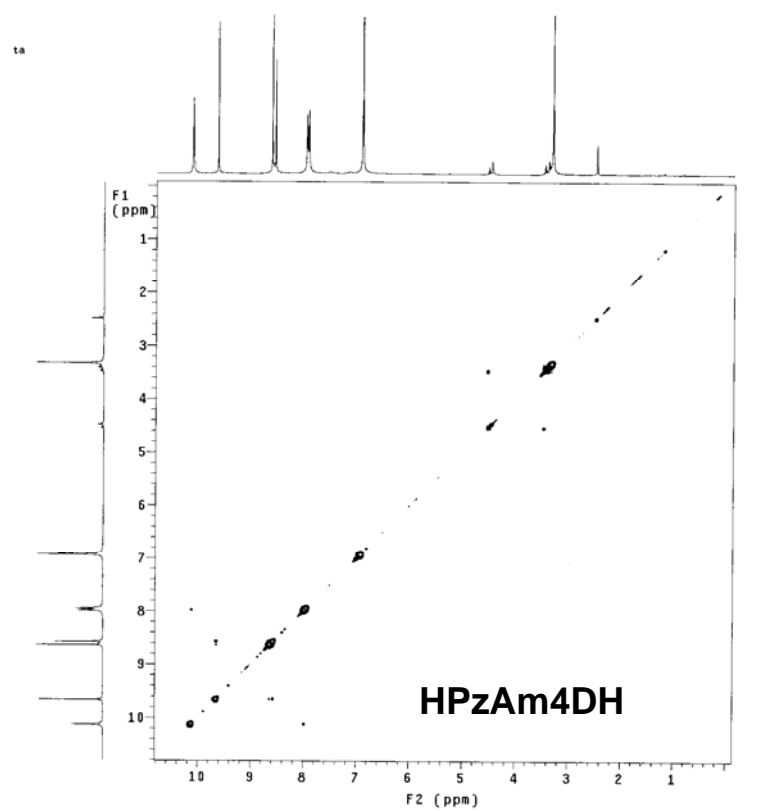


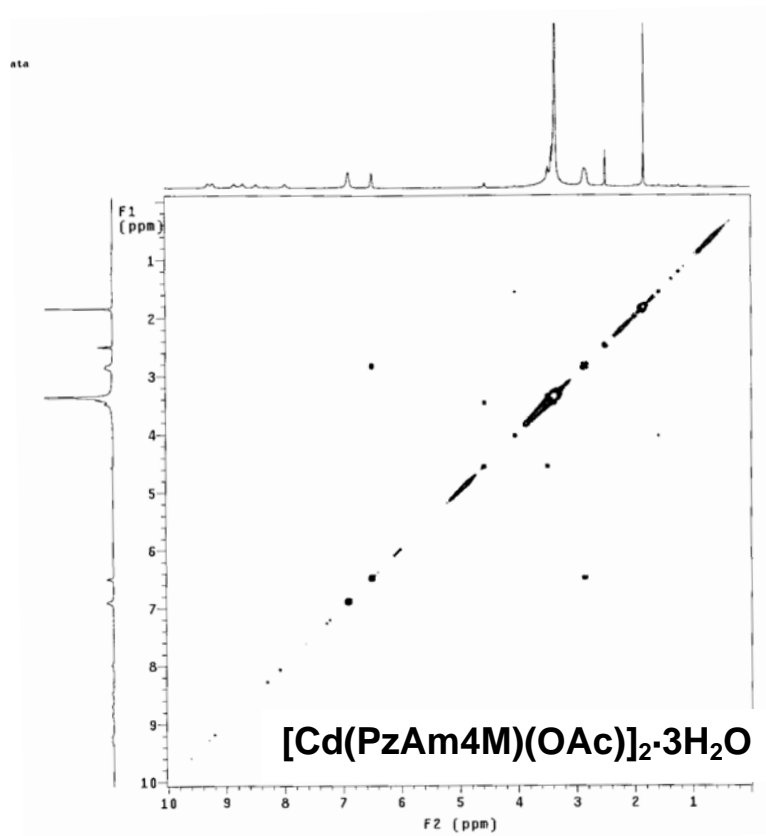
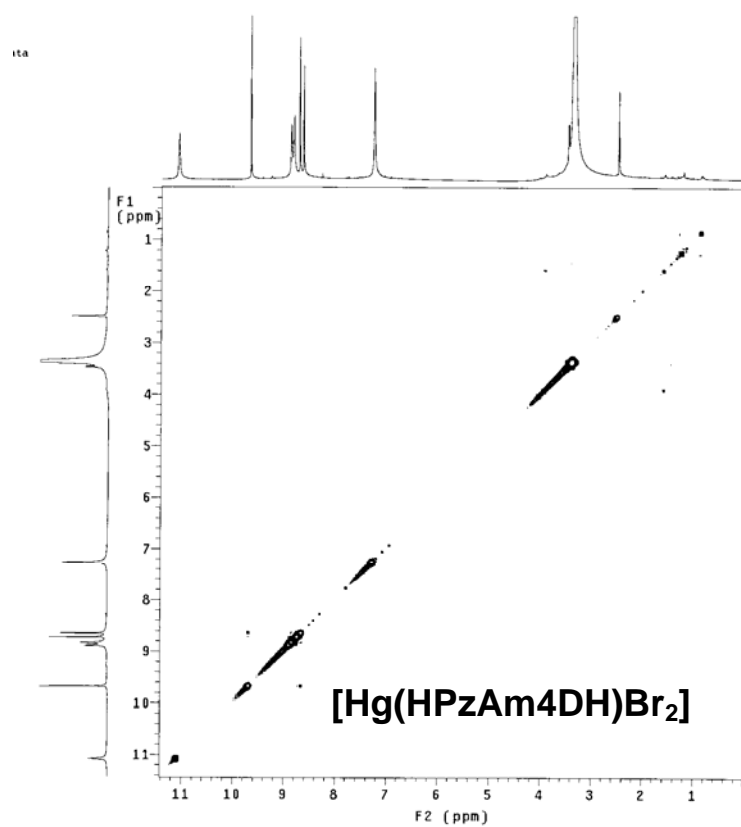


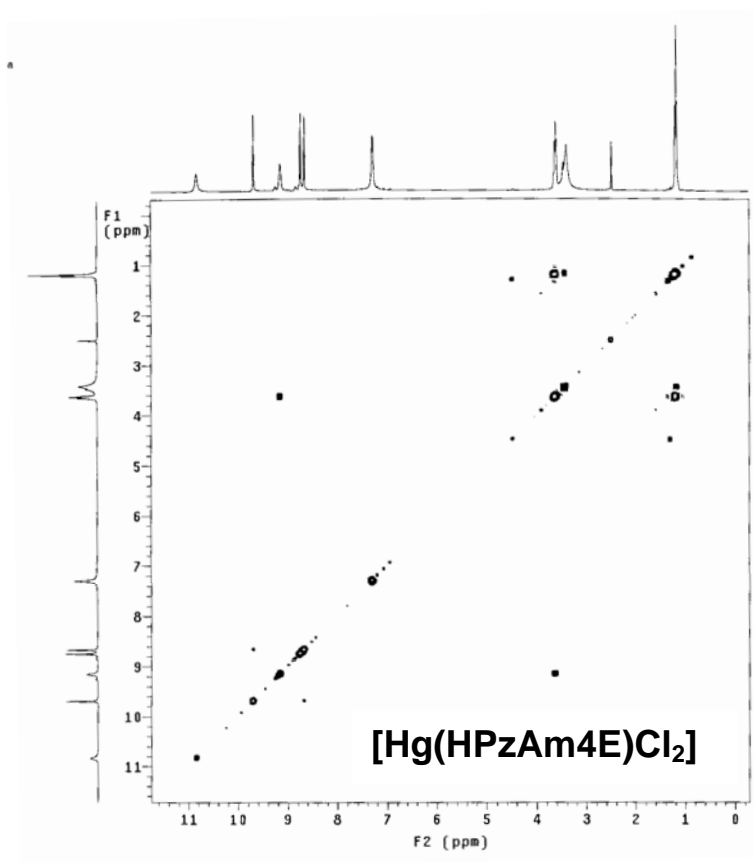
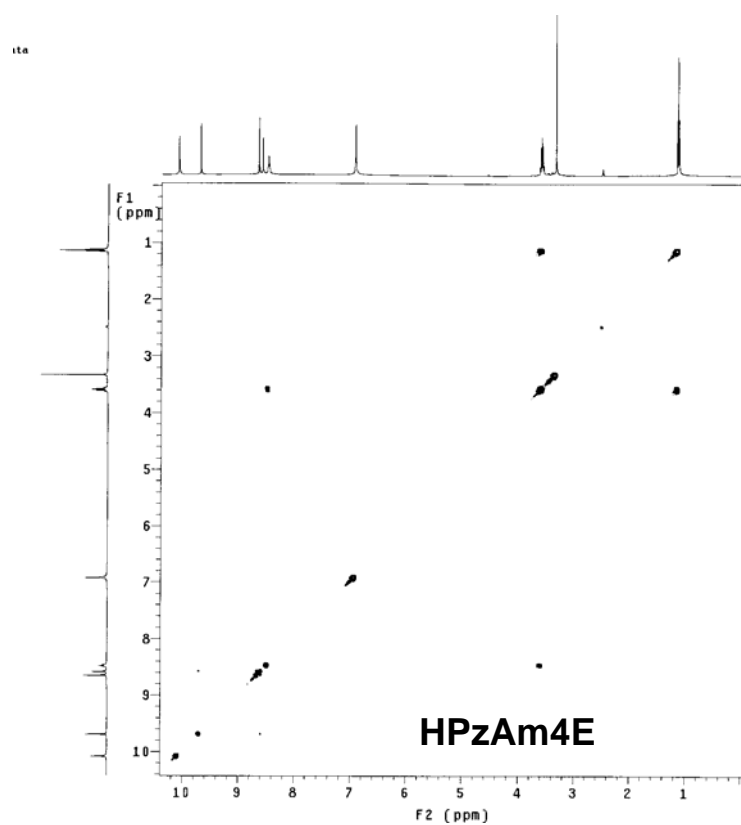


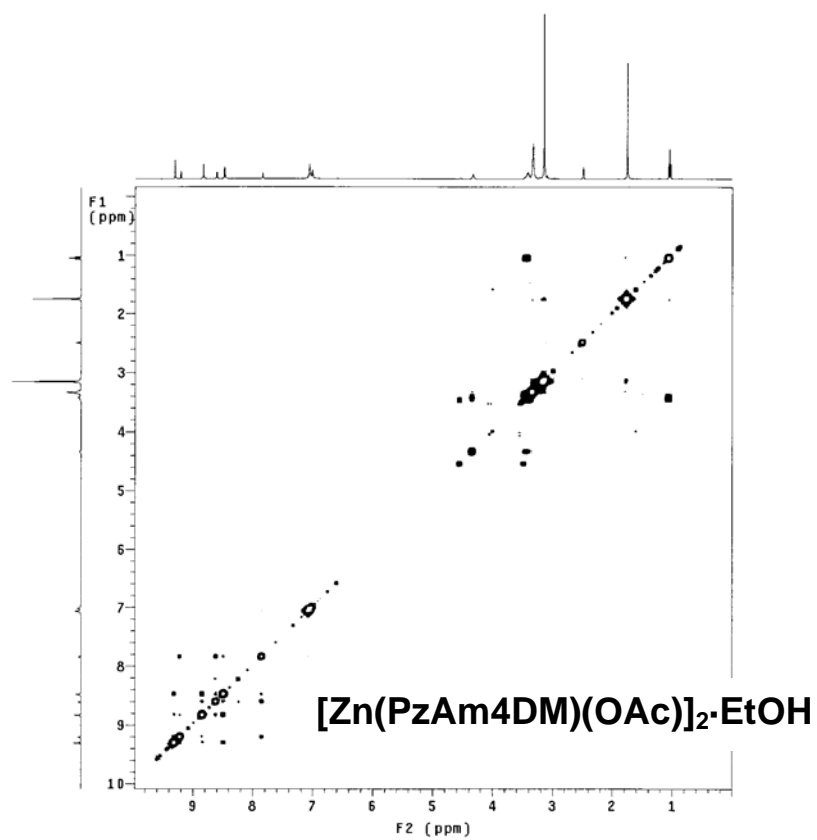
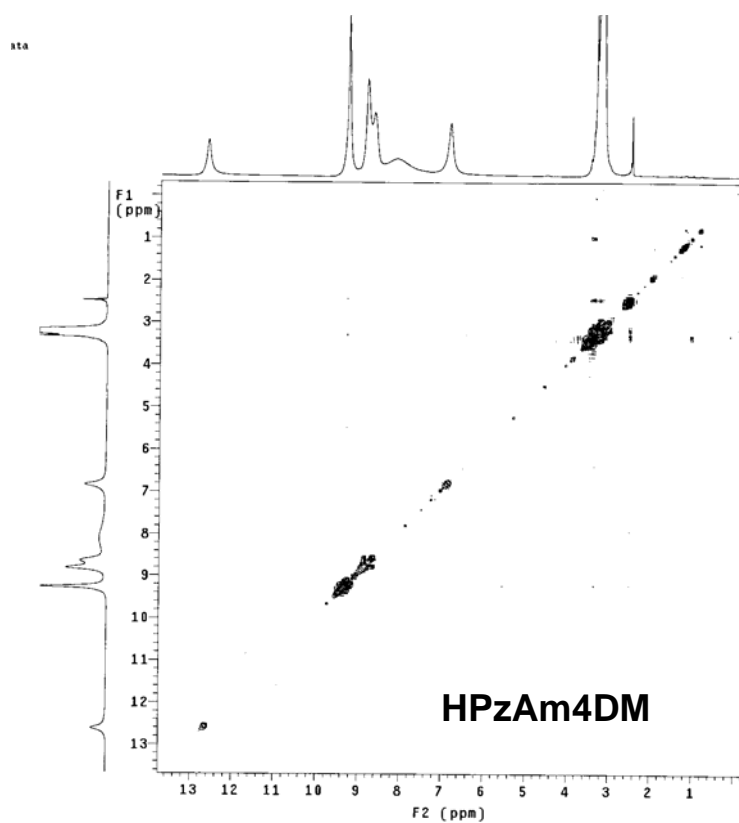


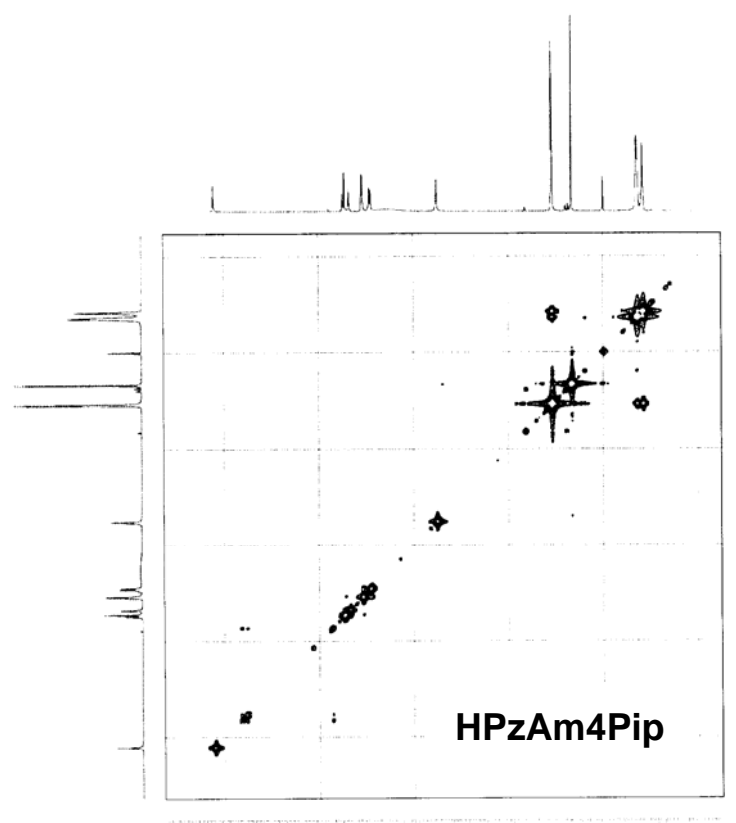
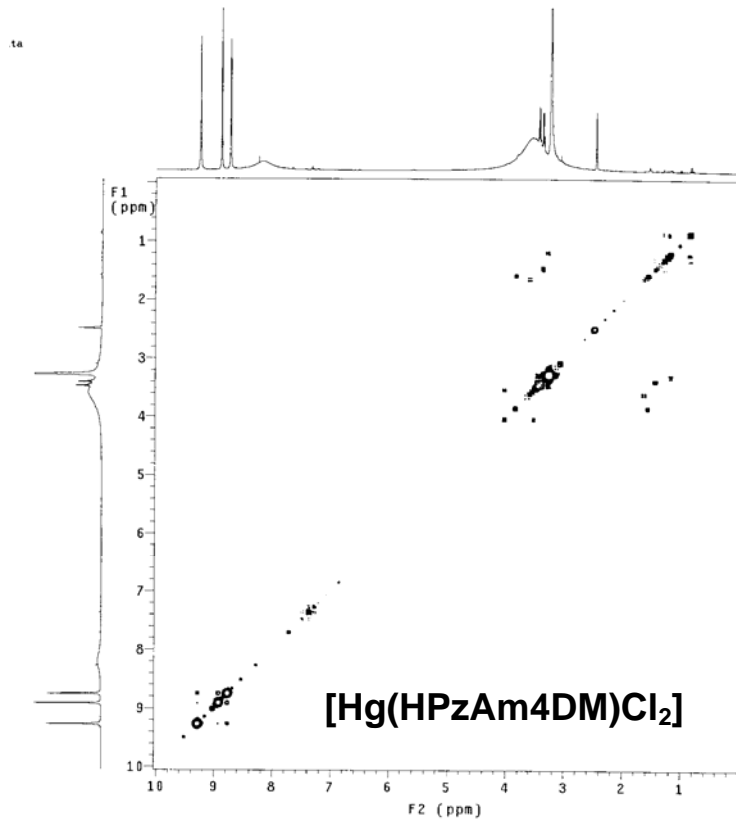
Espectros de RMN COSY

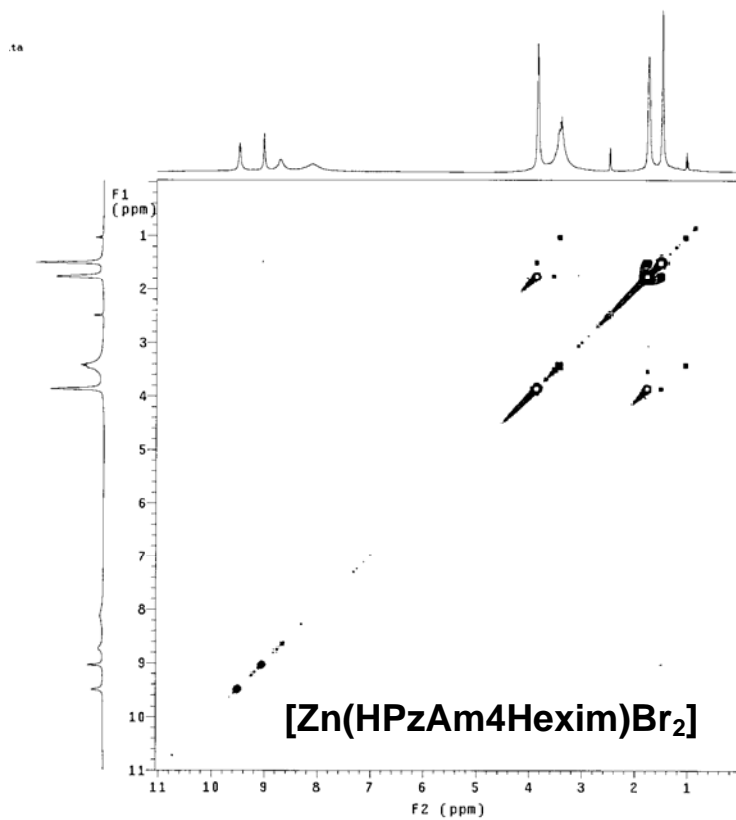




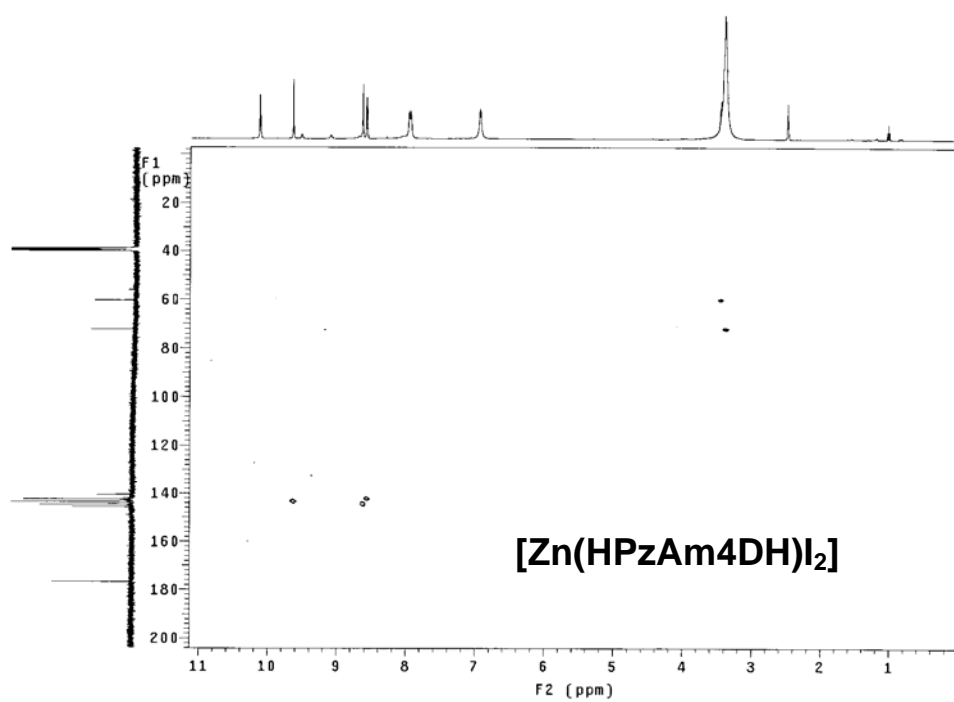
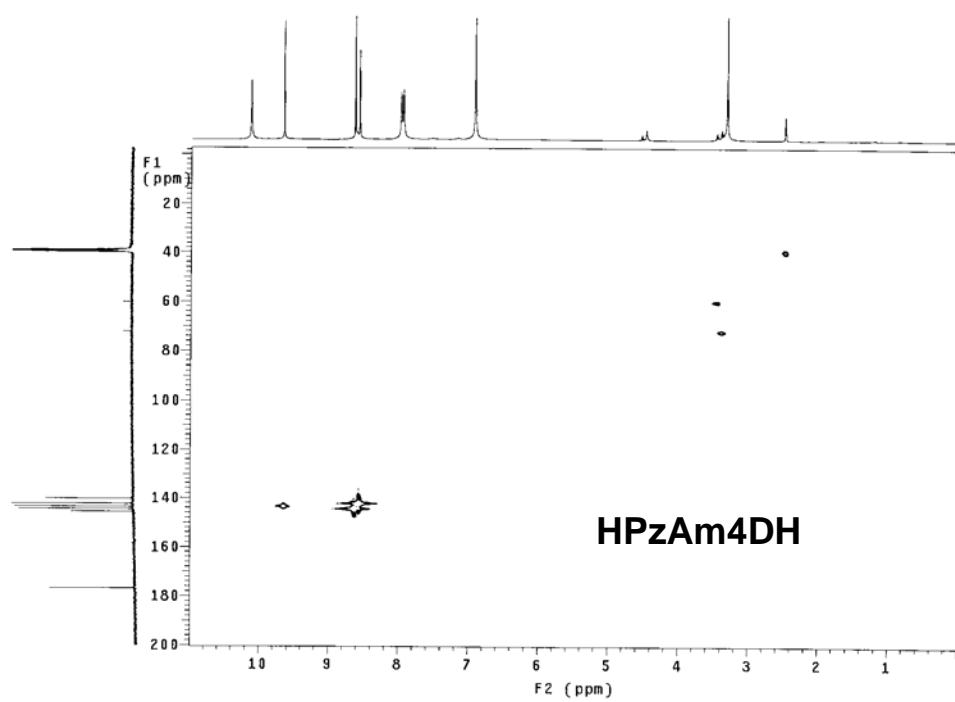


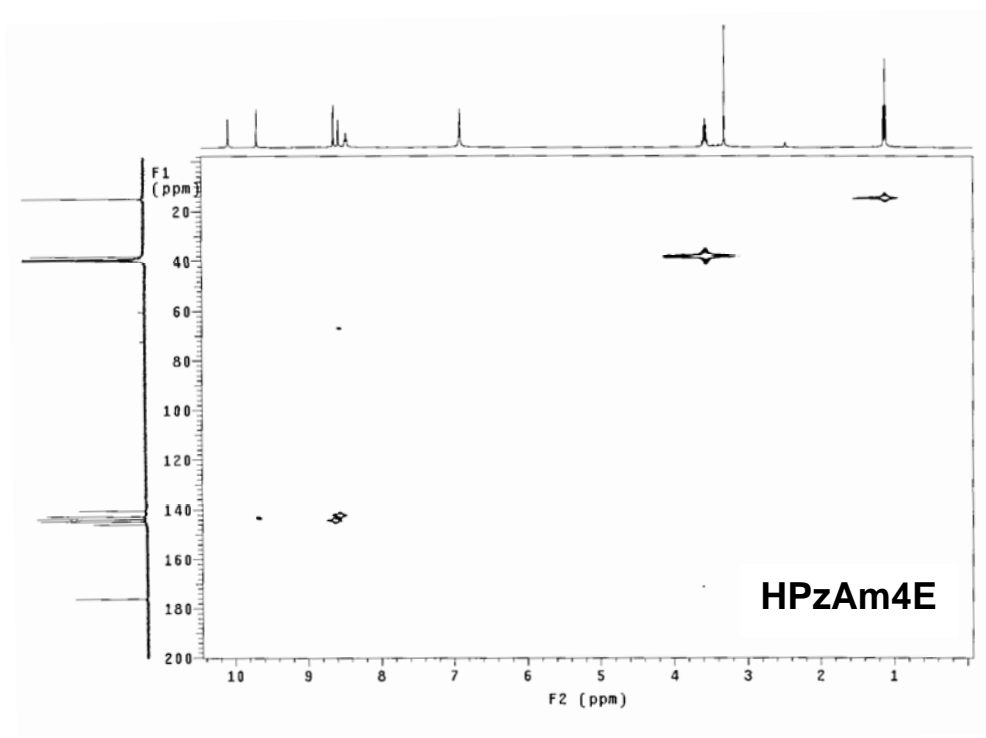
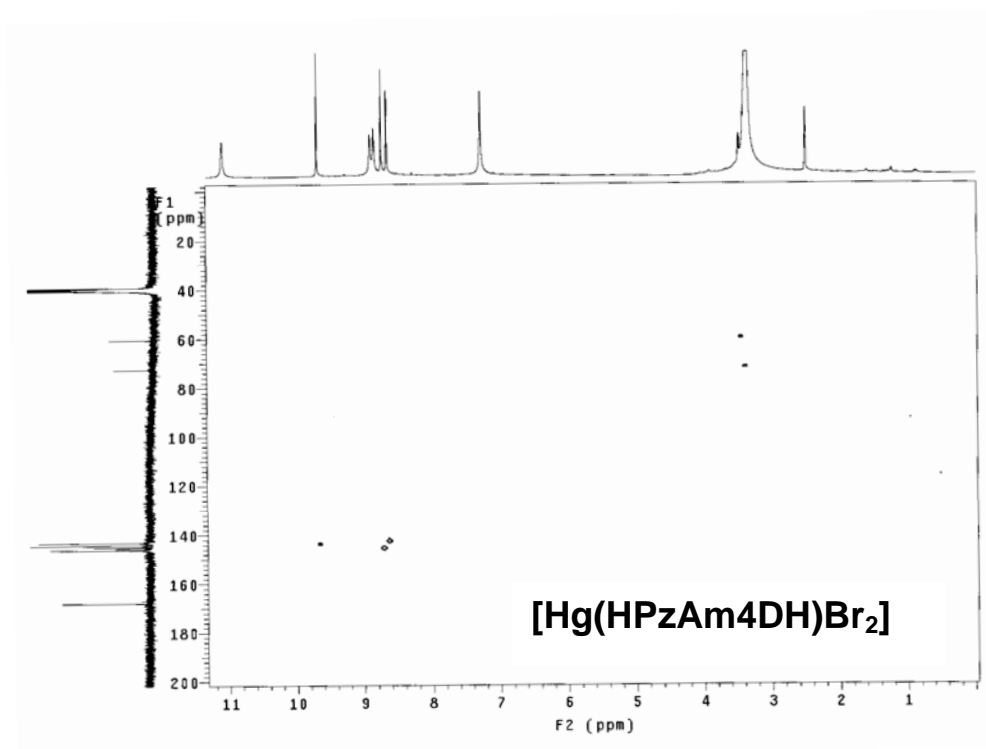


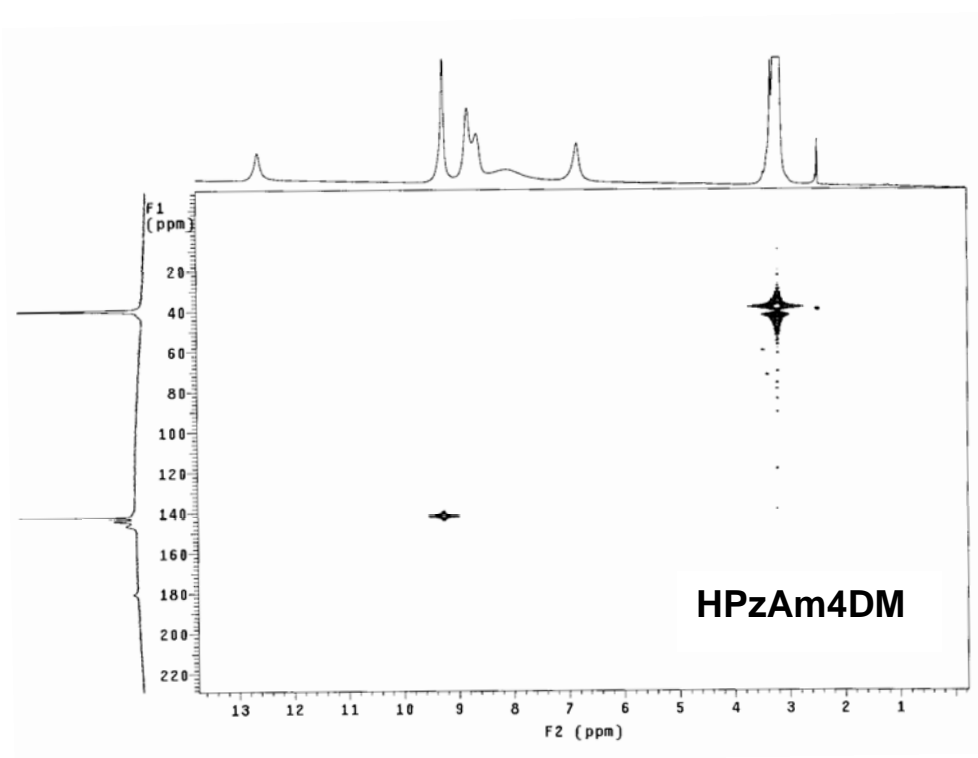
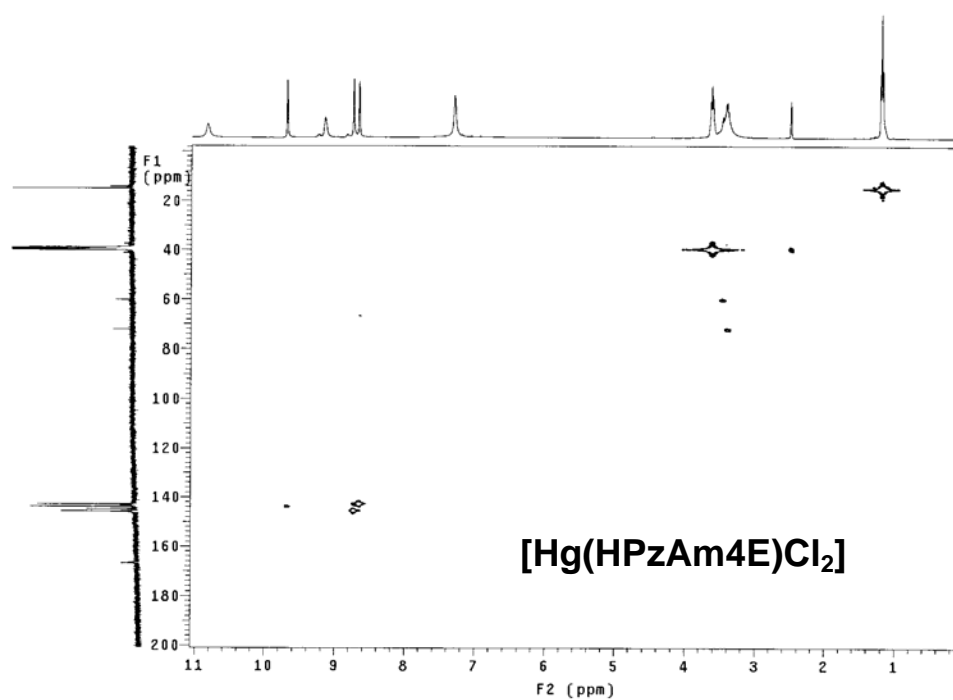


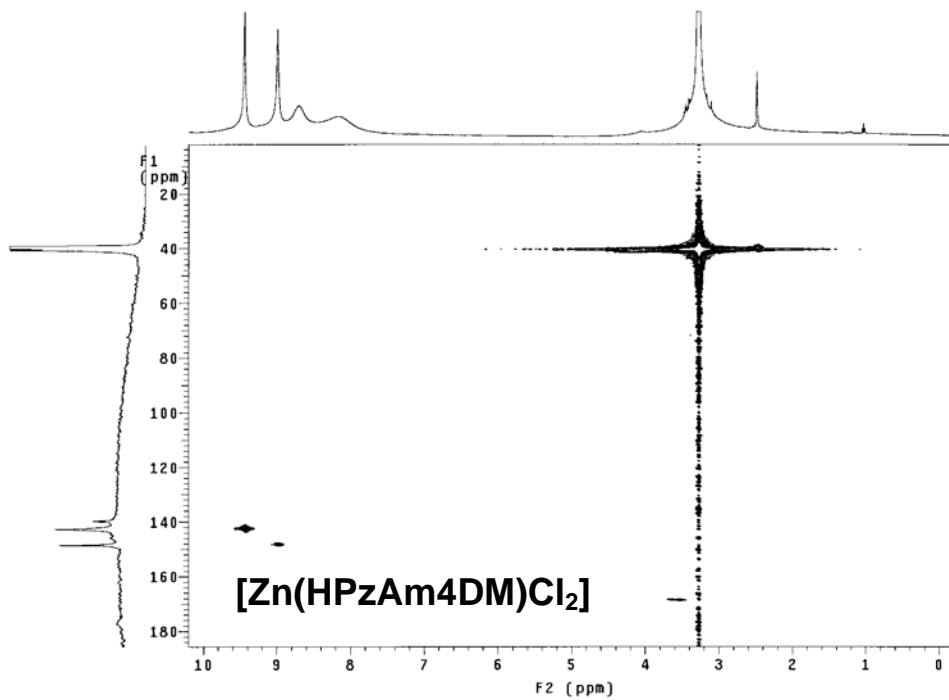
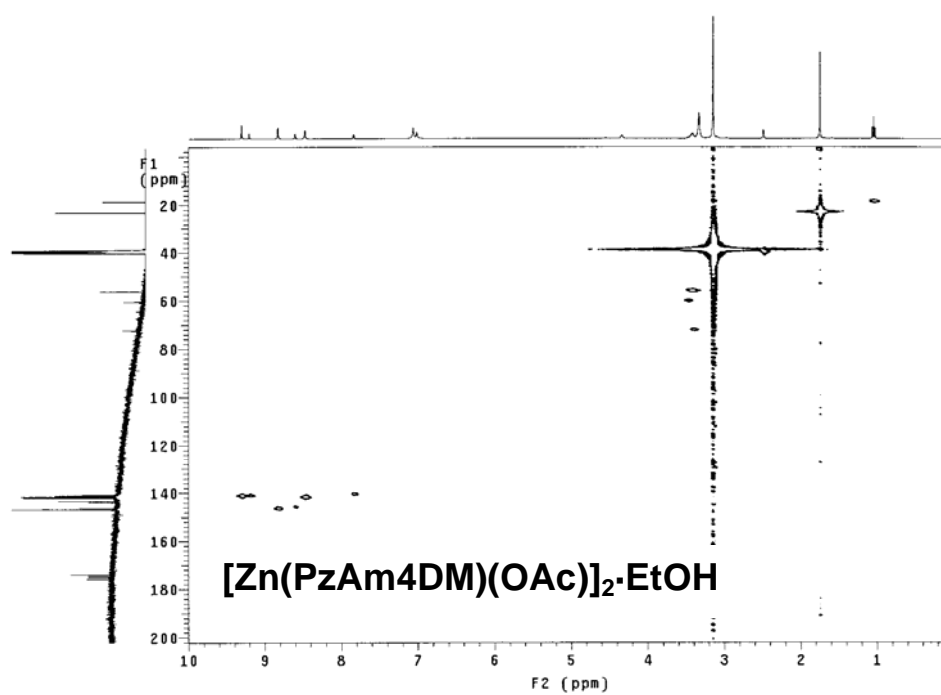


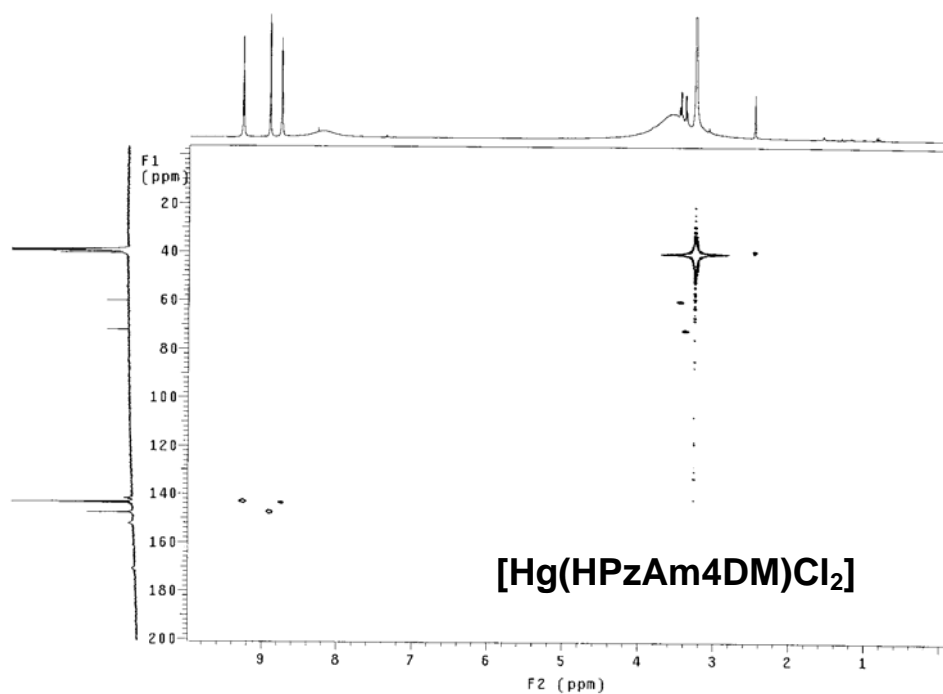
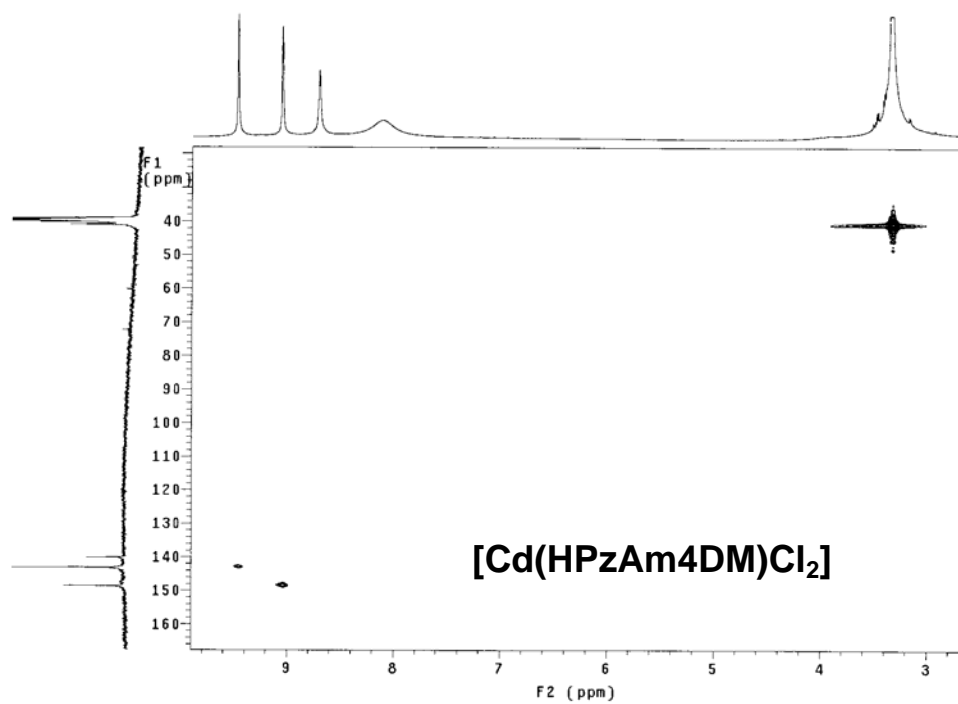
Espectros de RMN HMQC

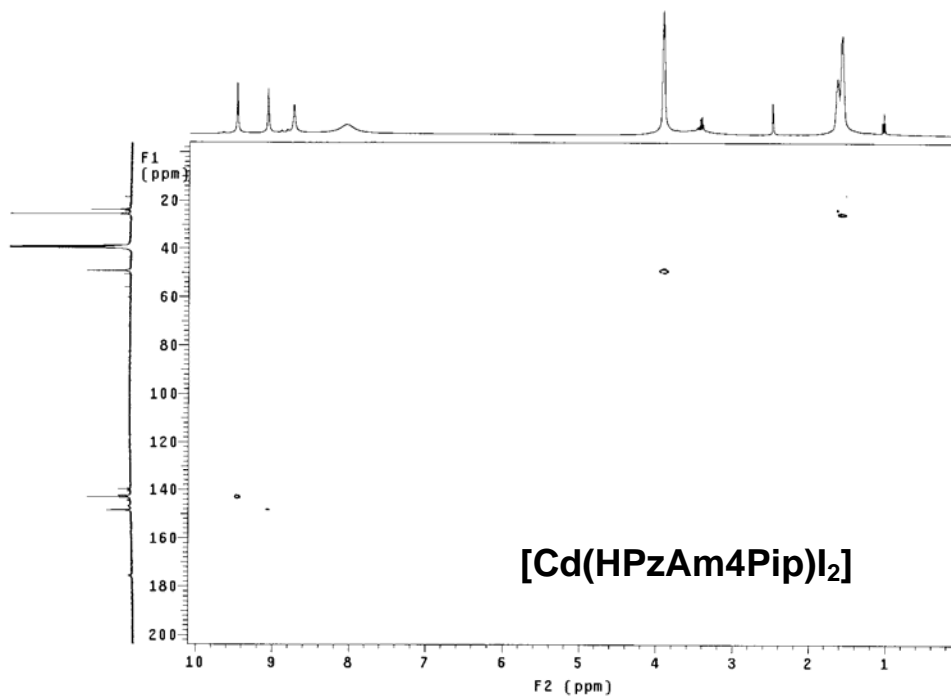
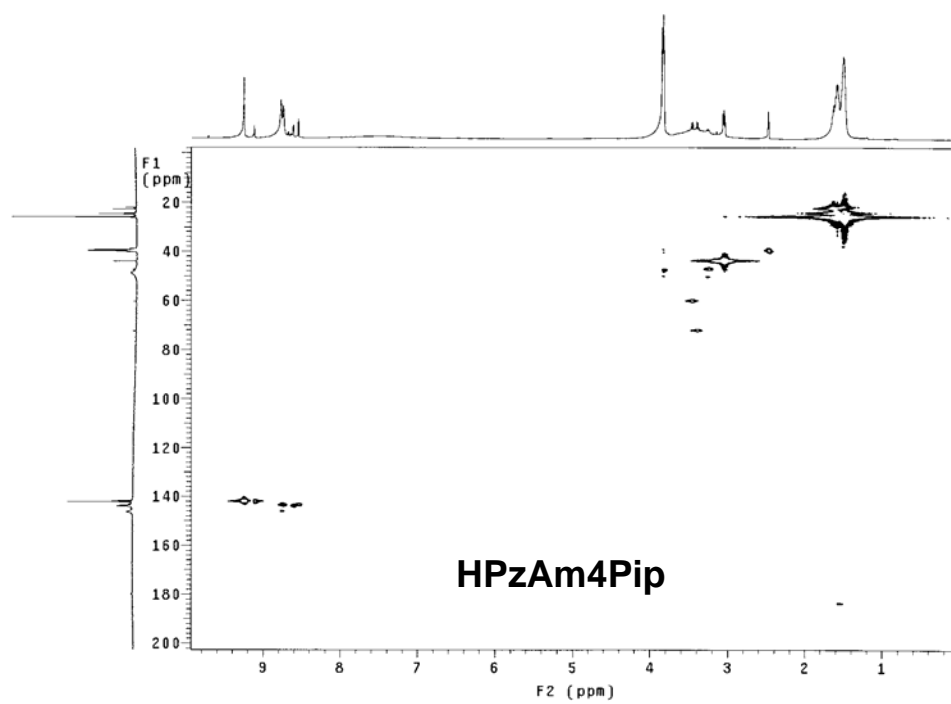


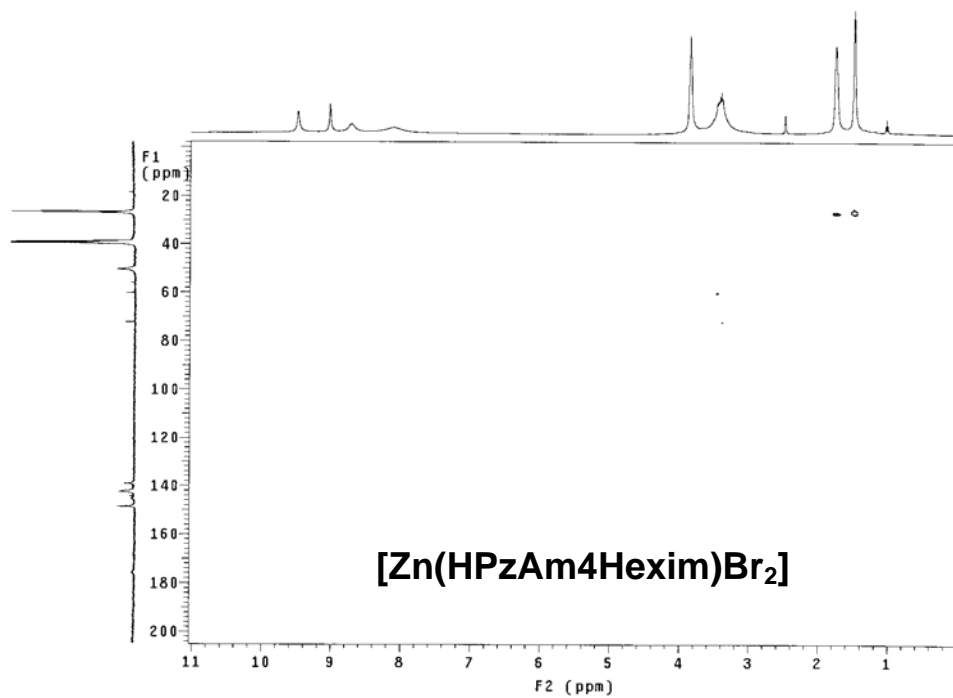
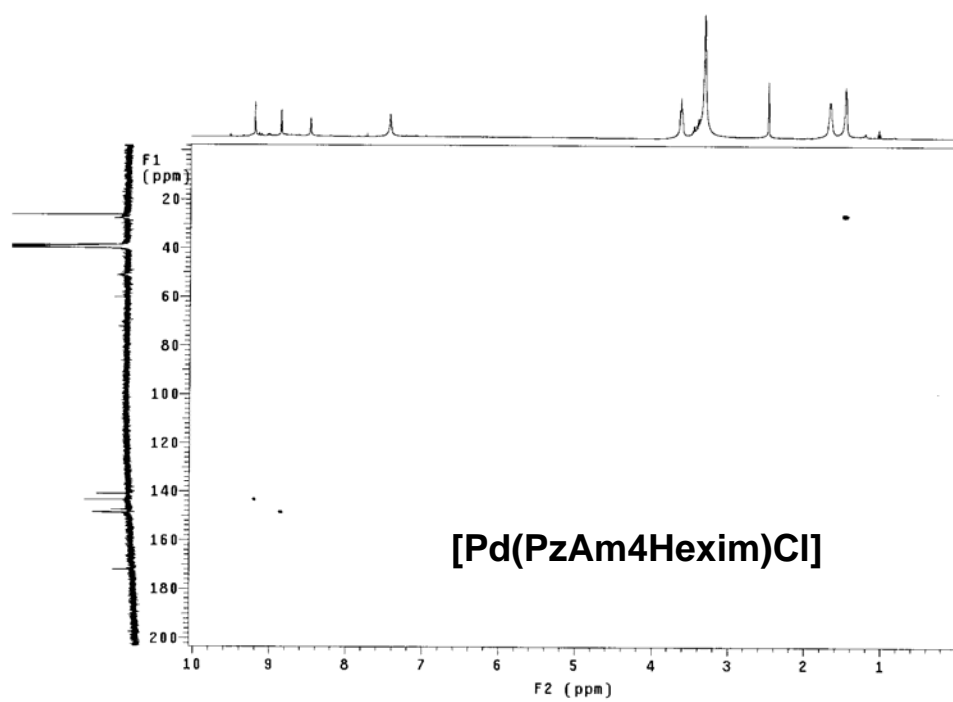


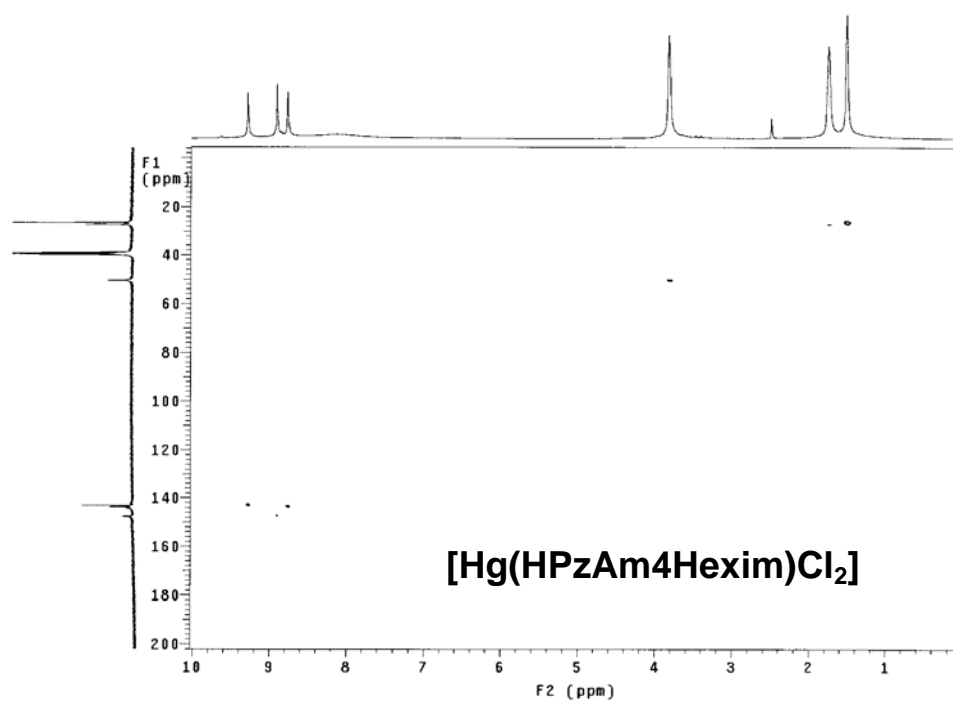




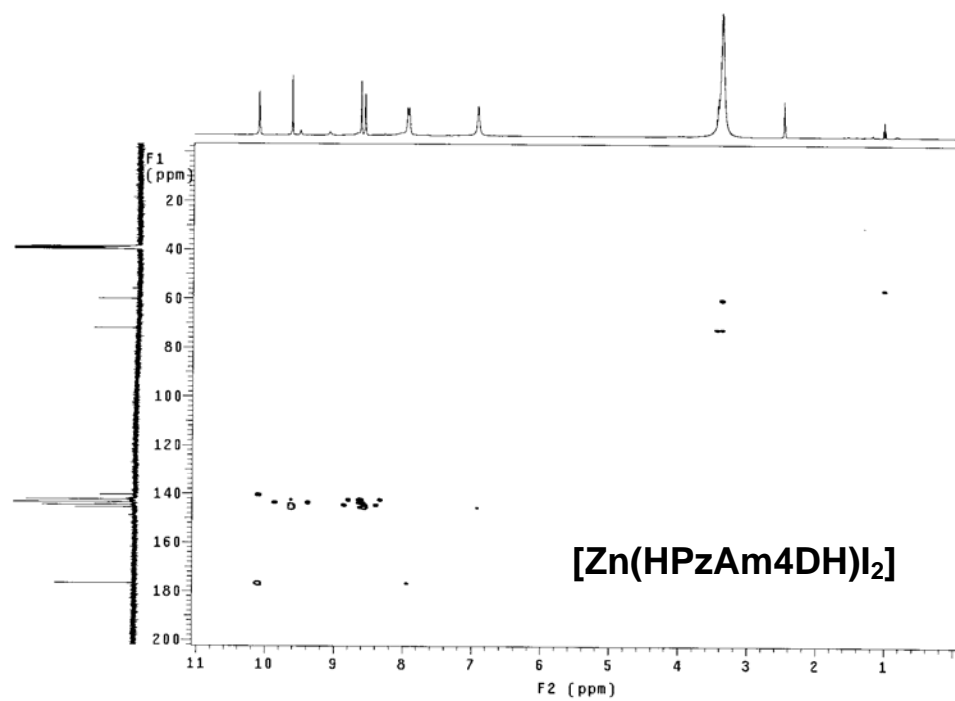
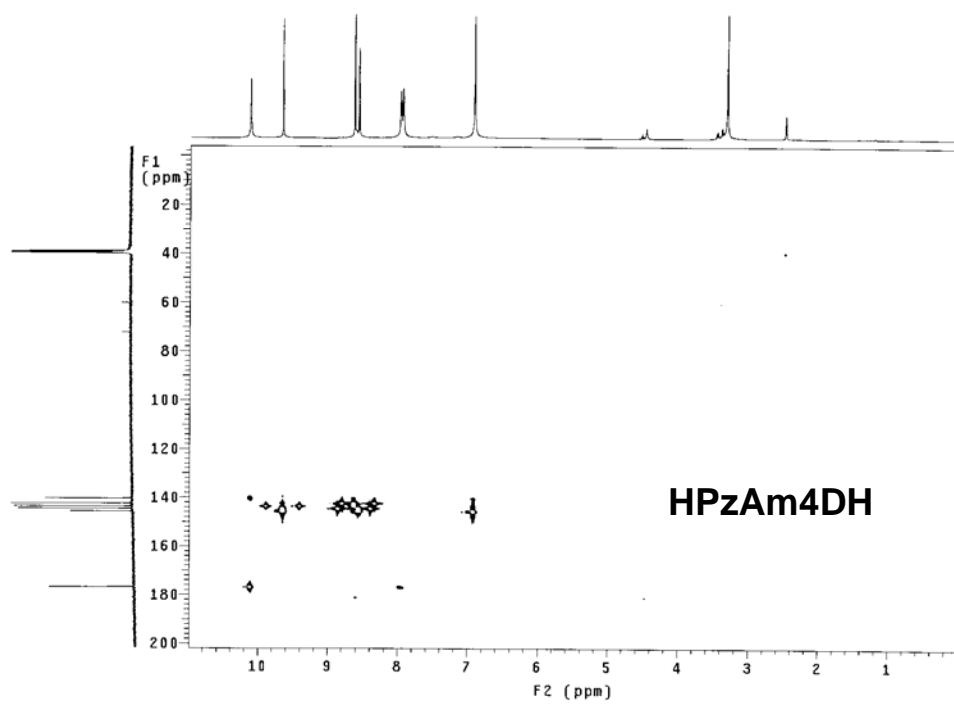


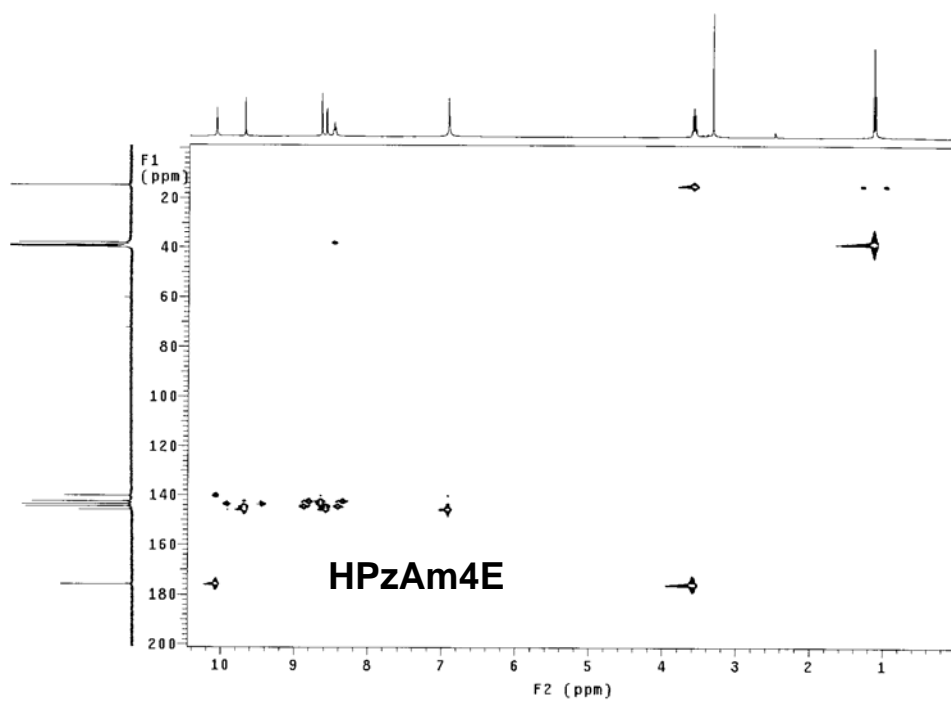
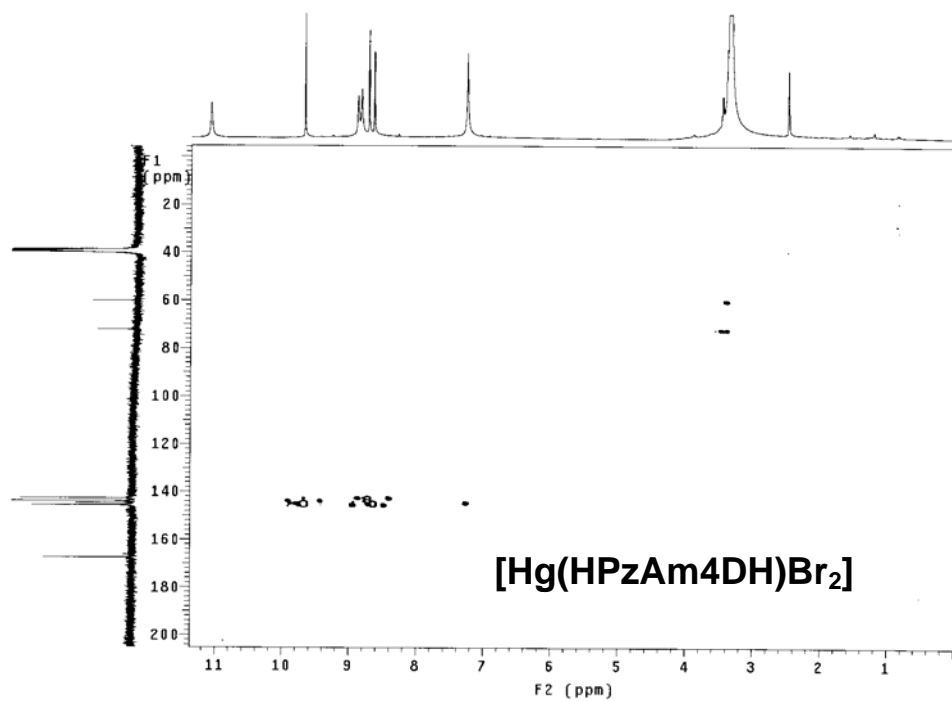


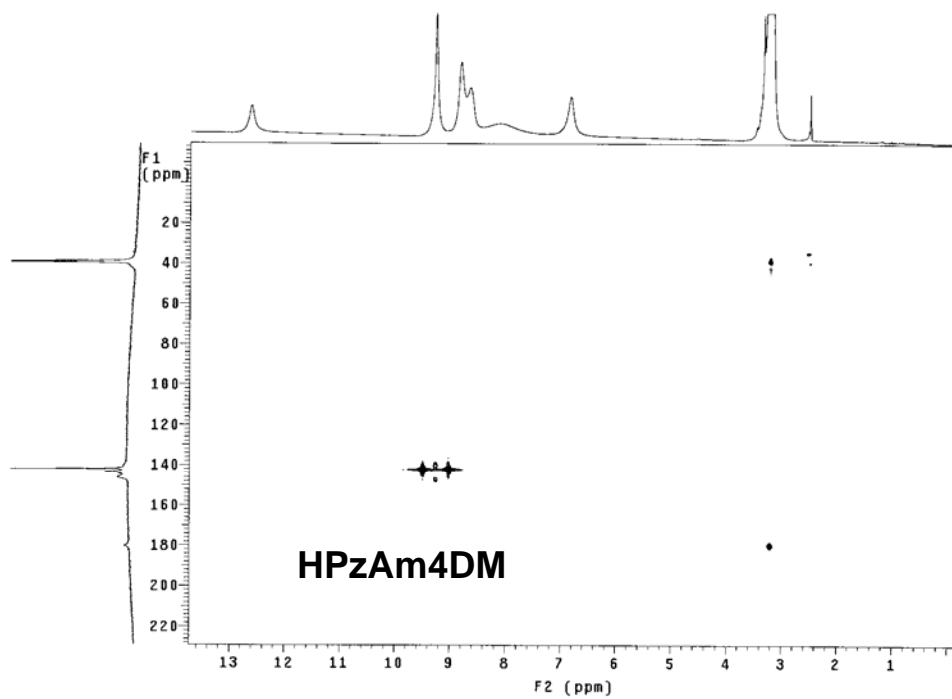
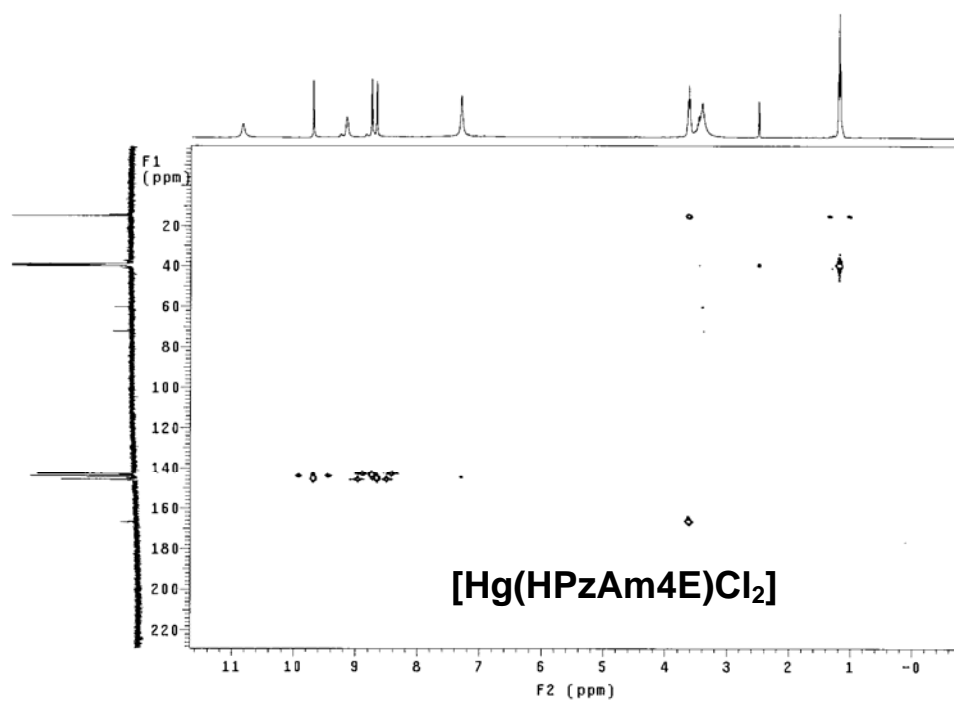


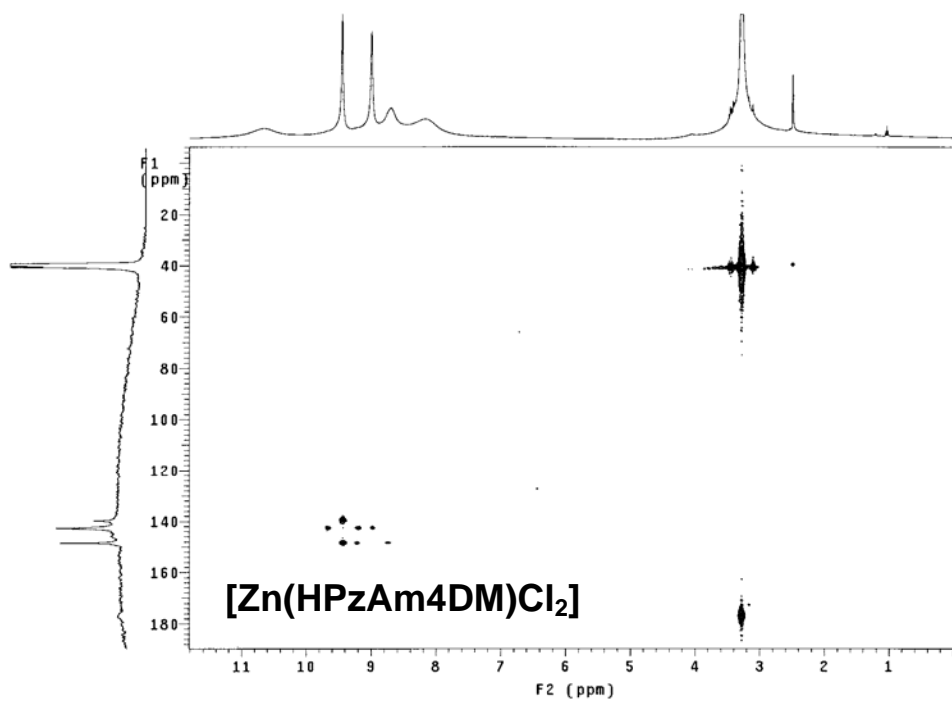
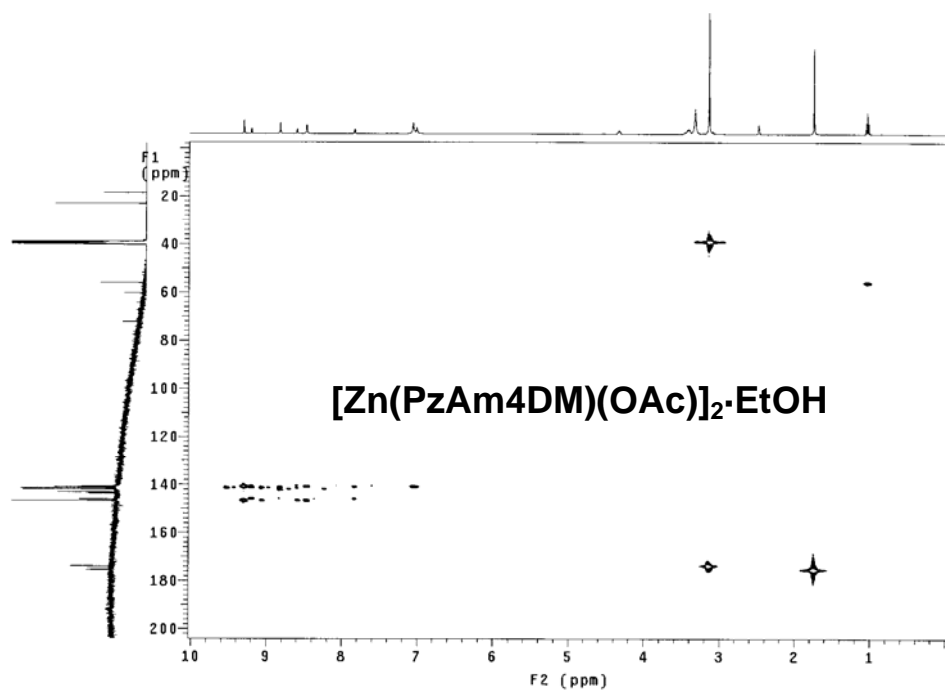


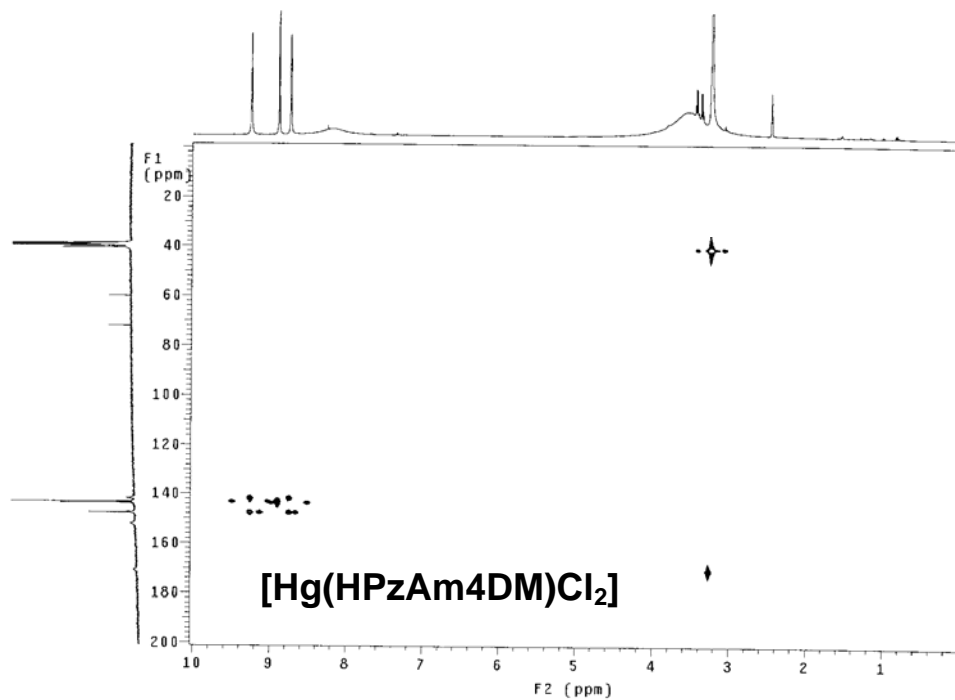
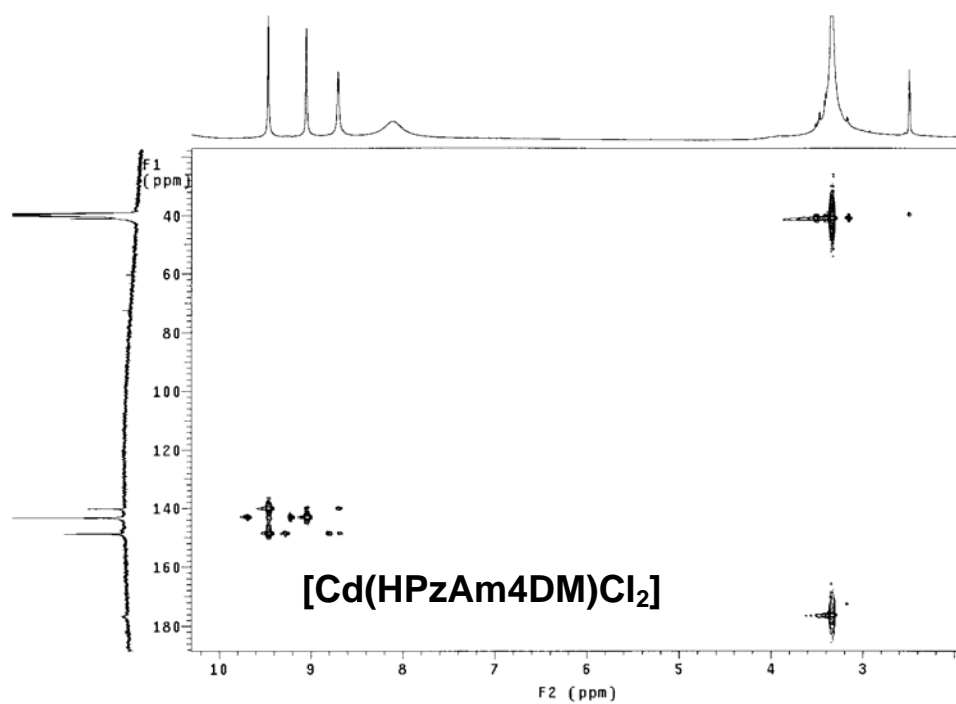
Espectros de RMN HMBC

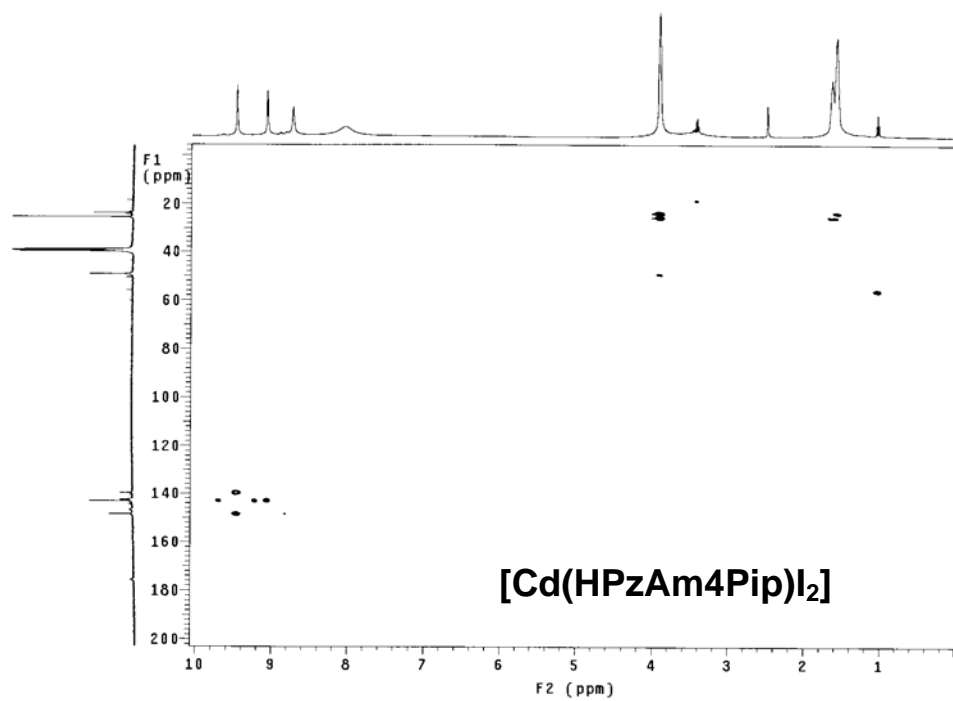
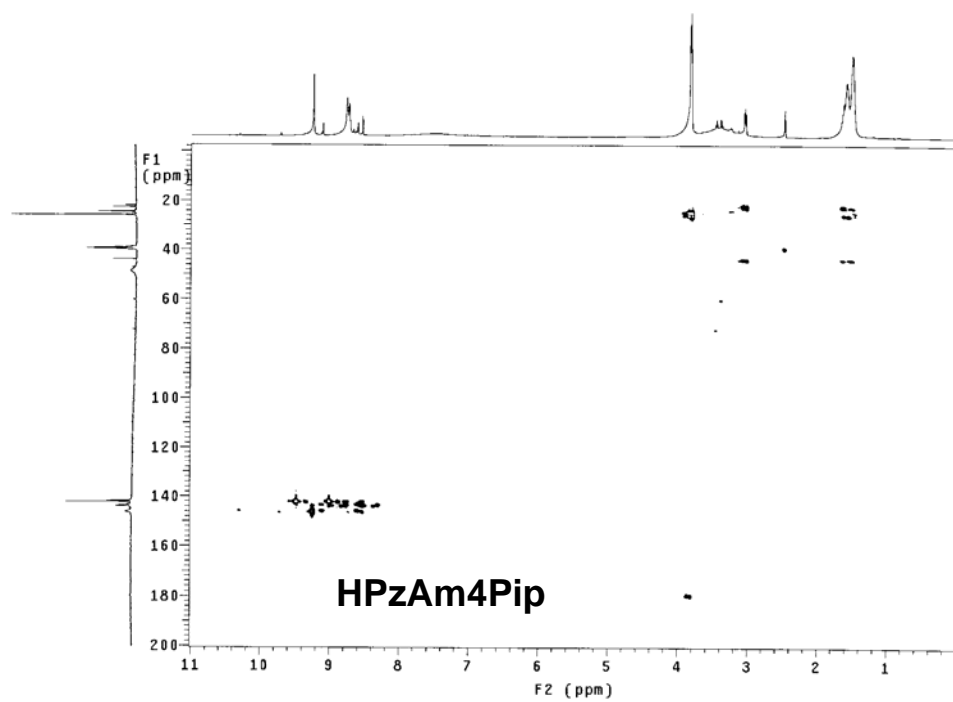


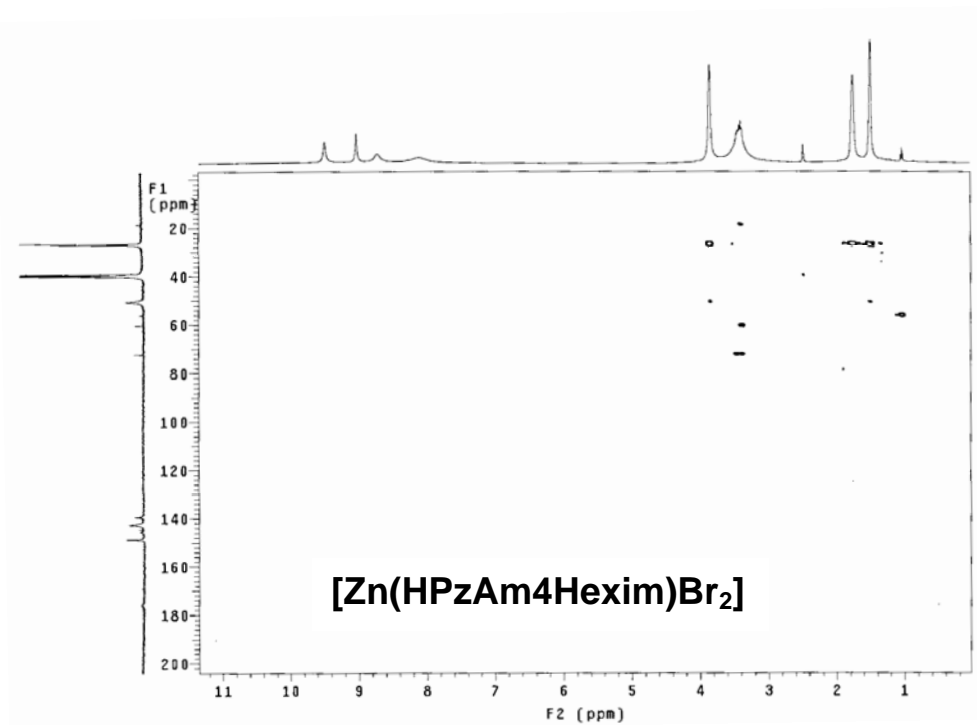
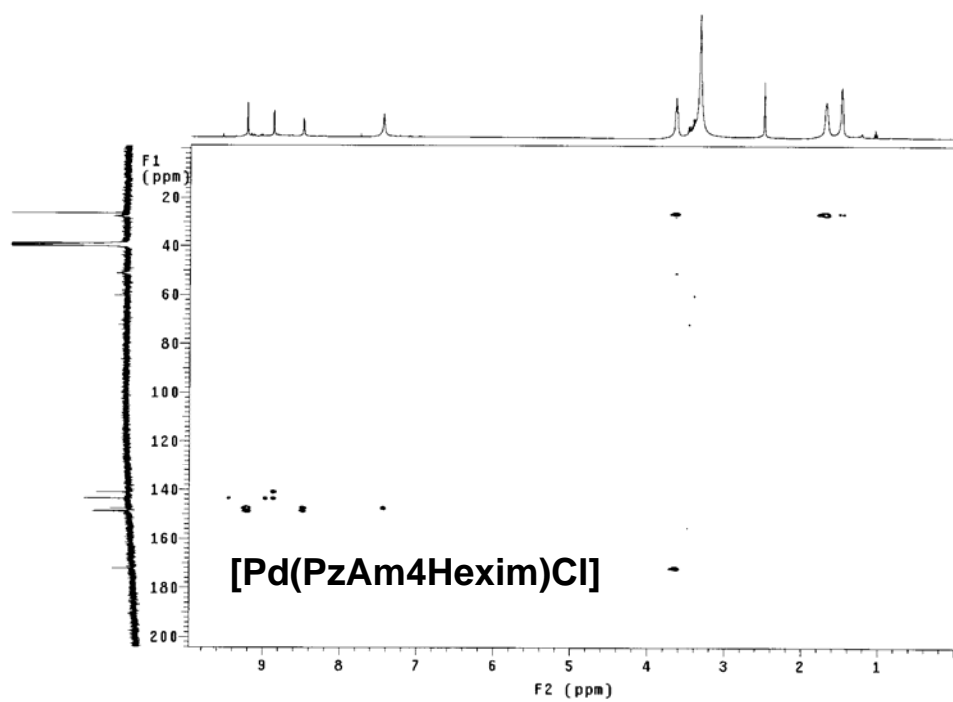


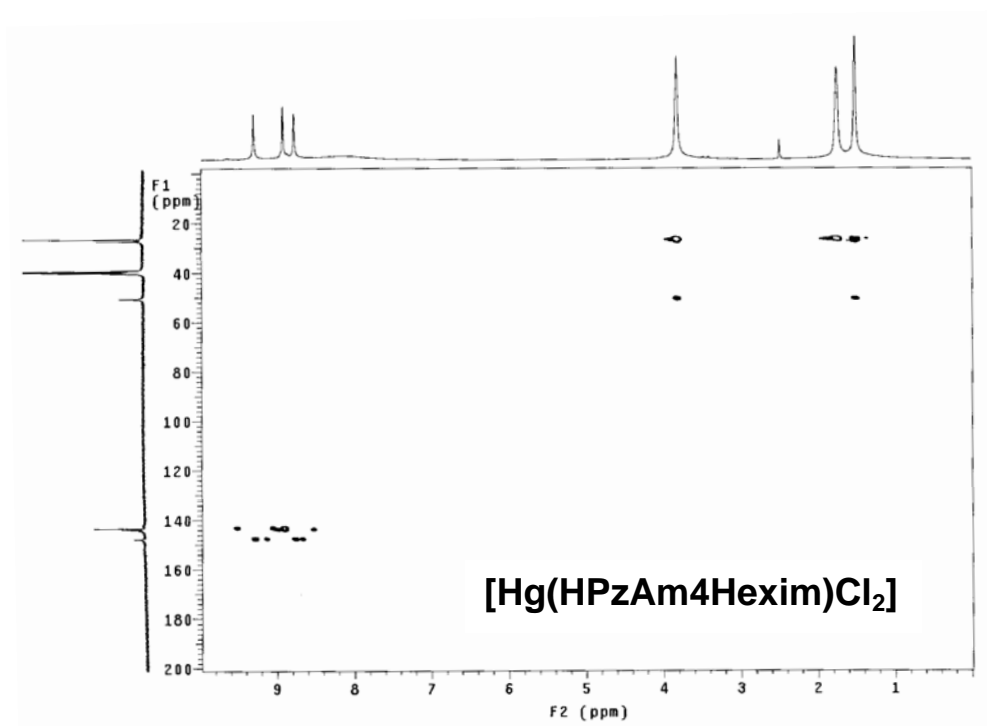




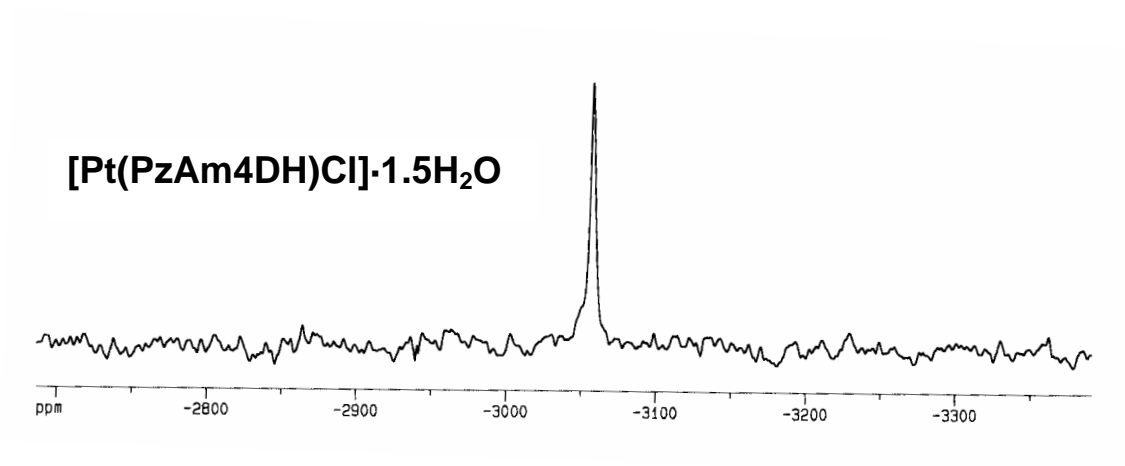




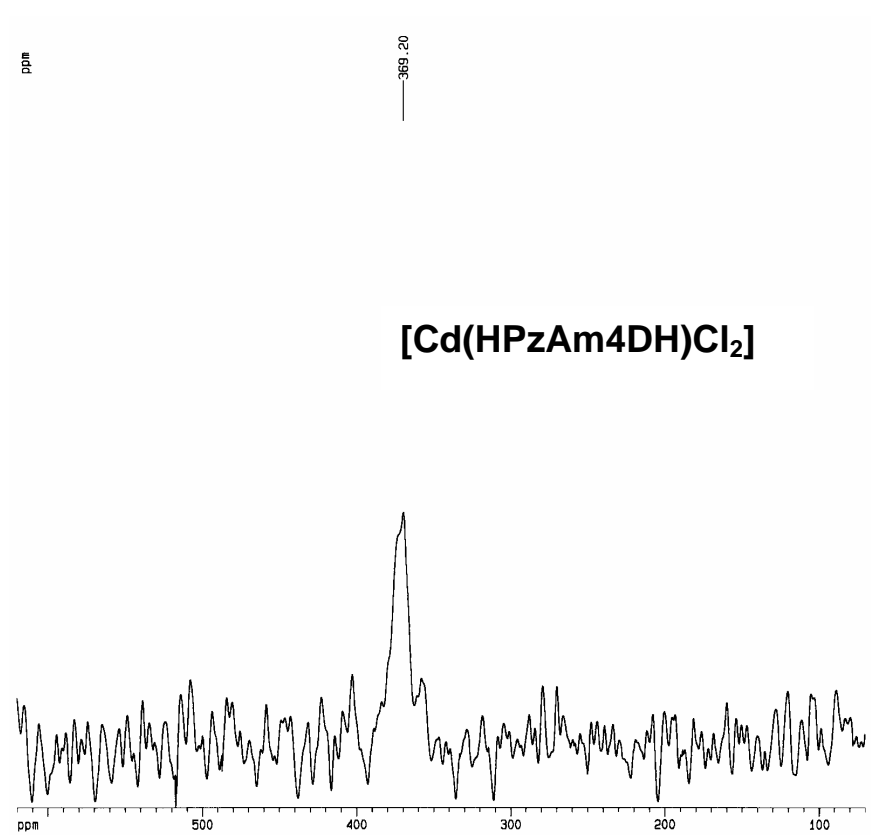
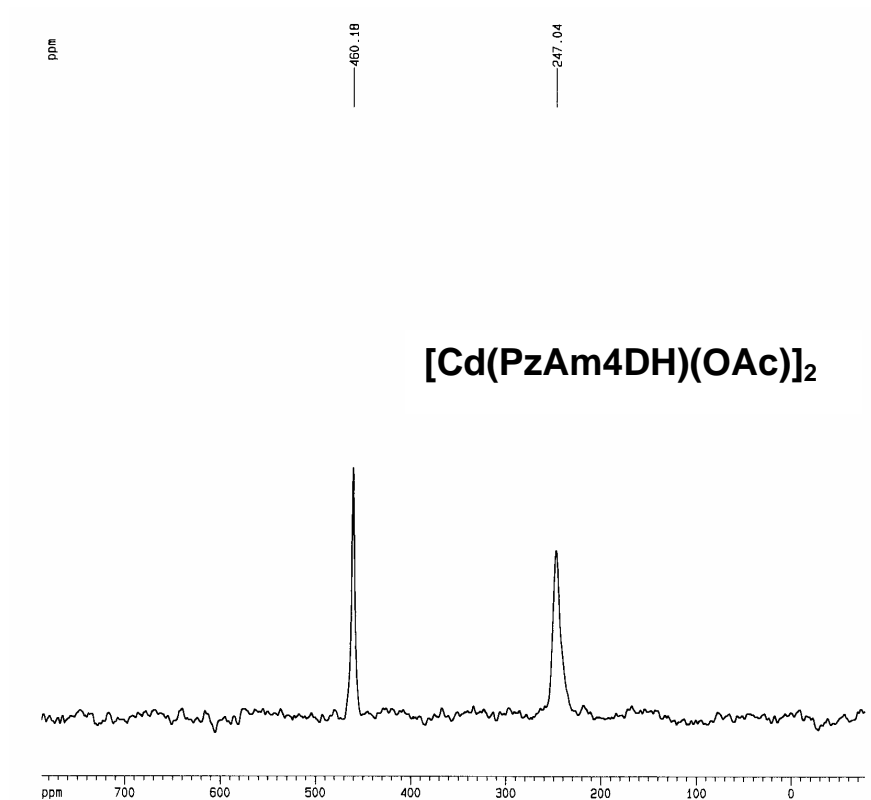


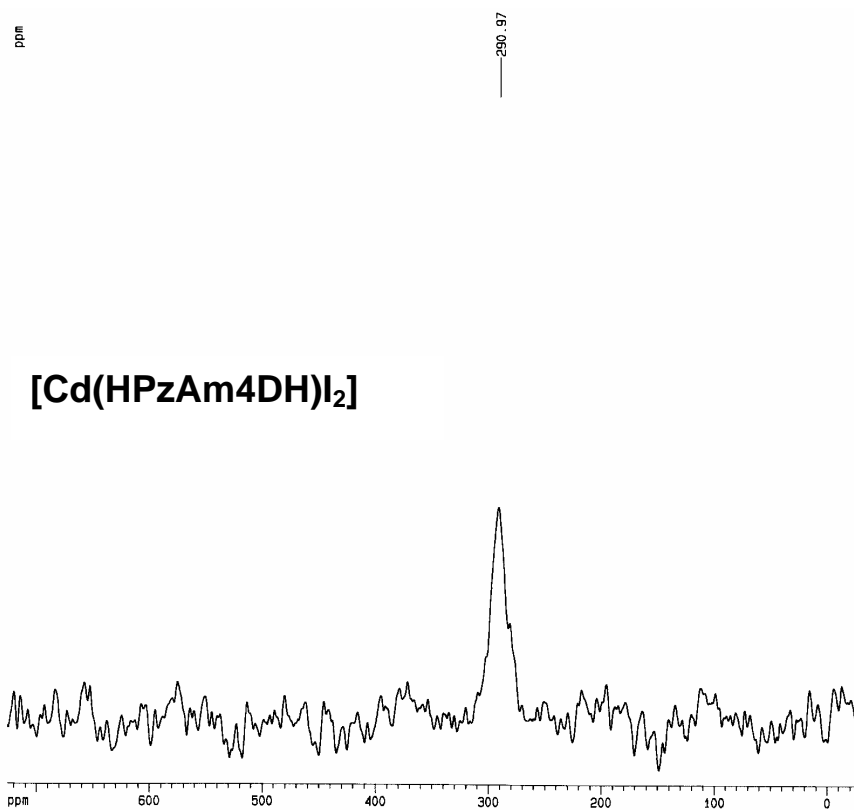
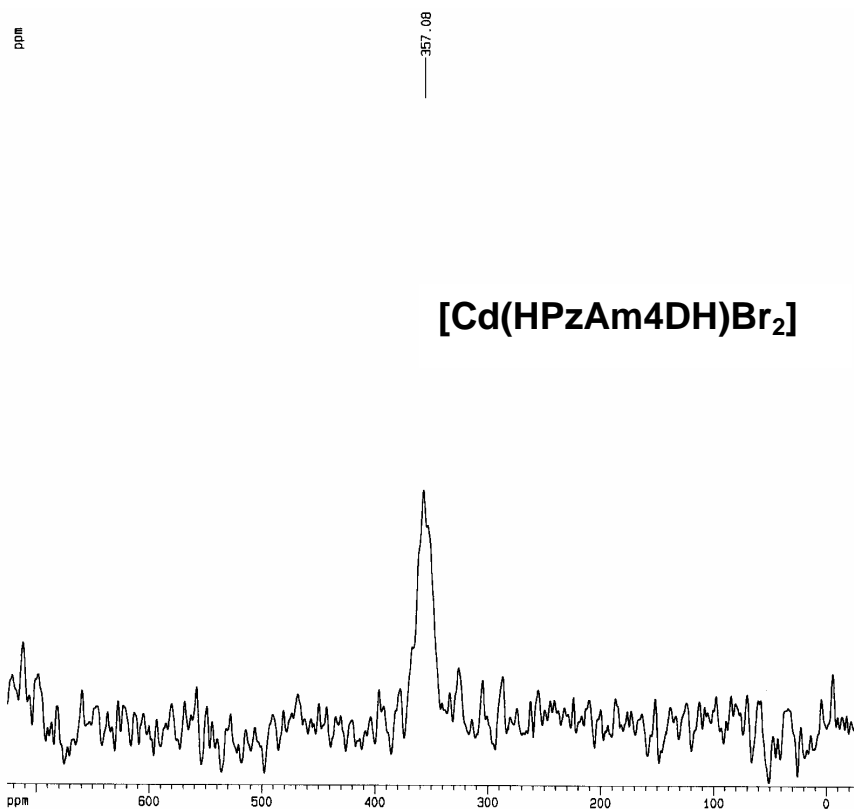


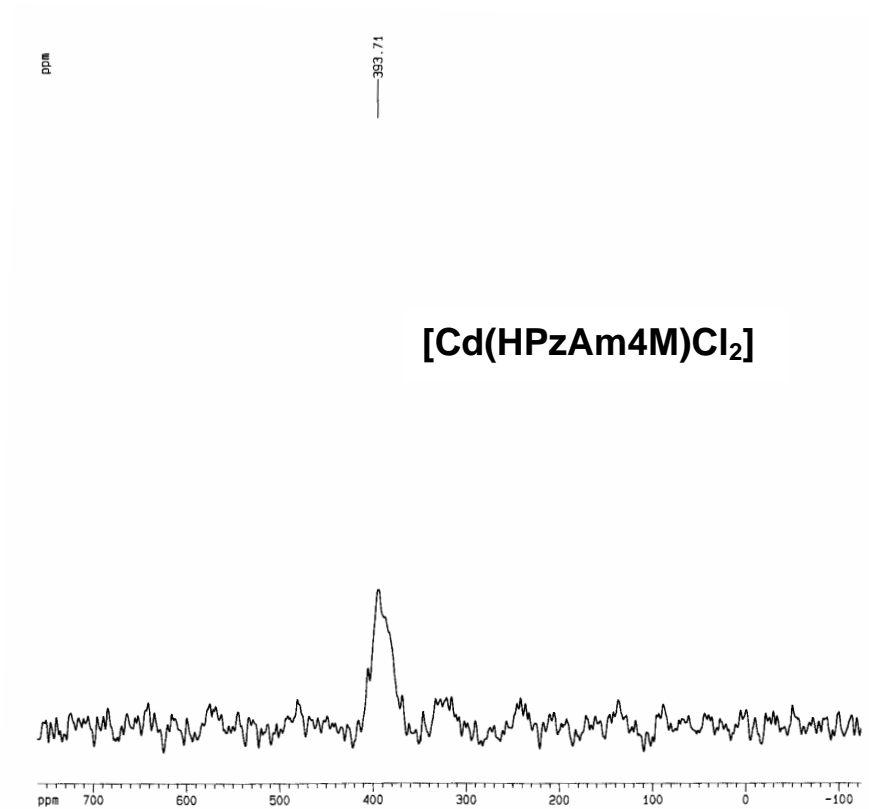
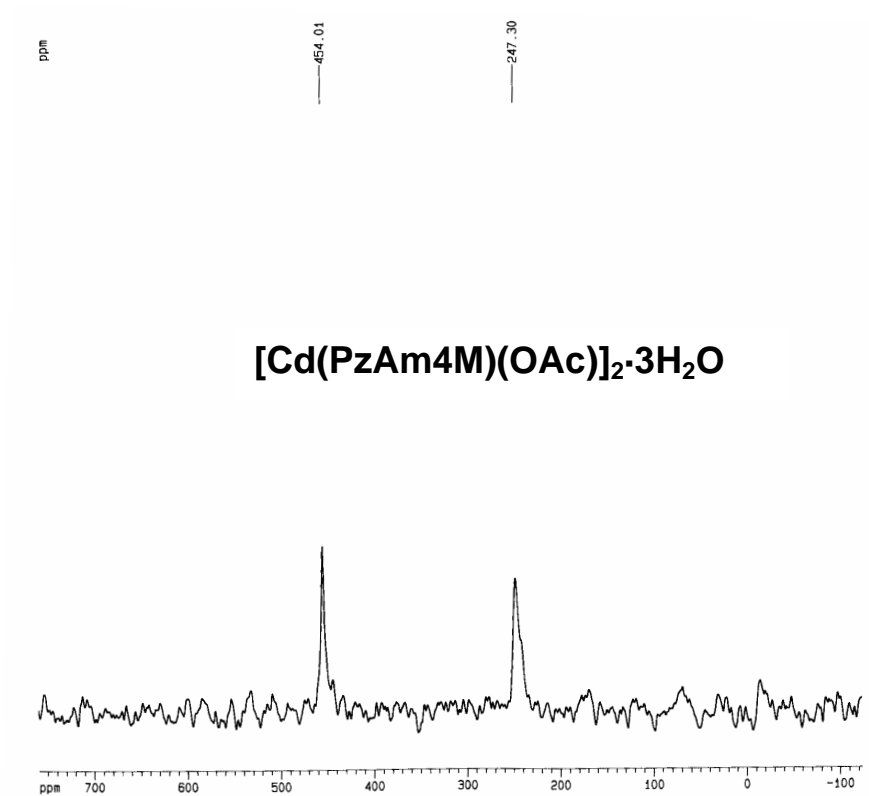
Espectros de RMN de ^{195}Pt

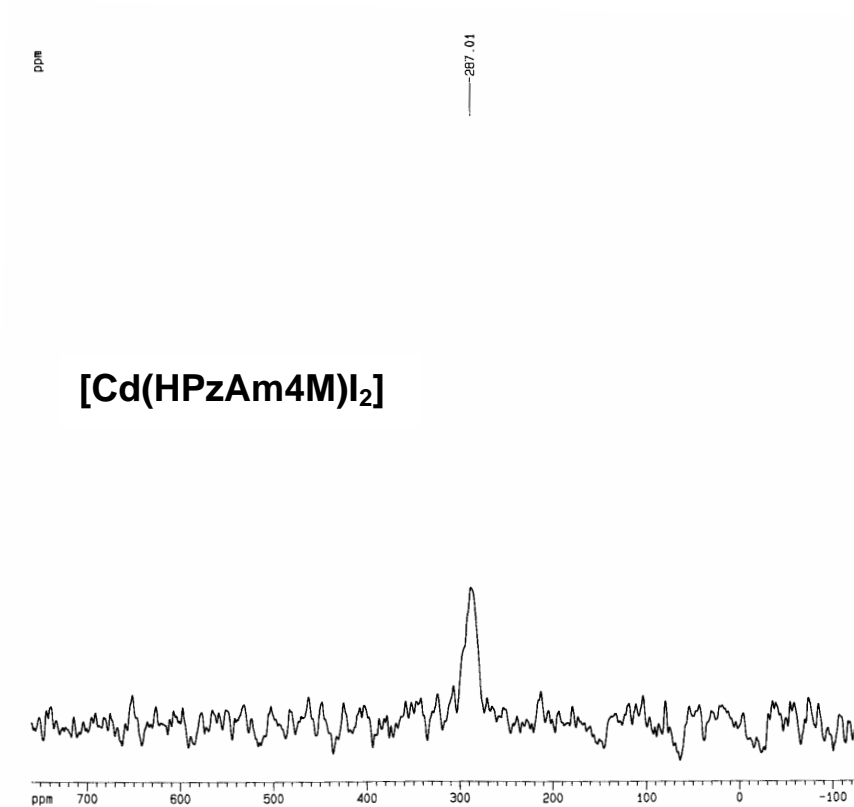
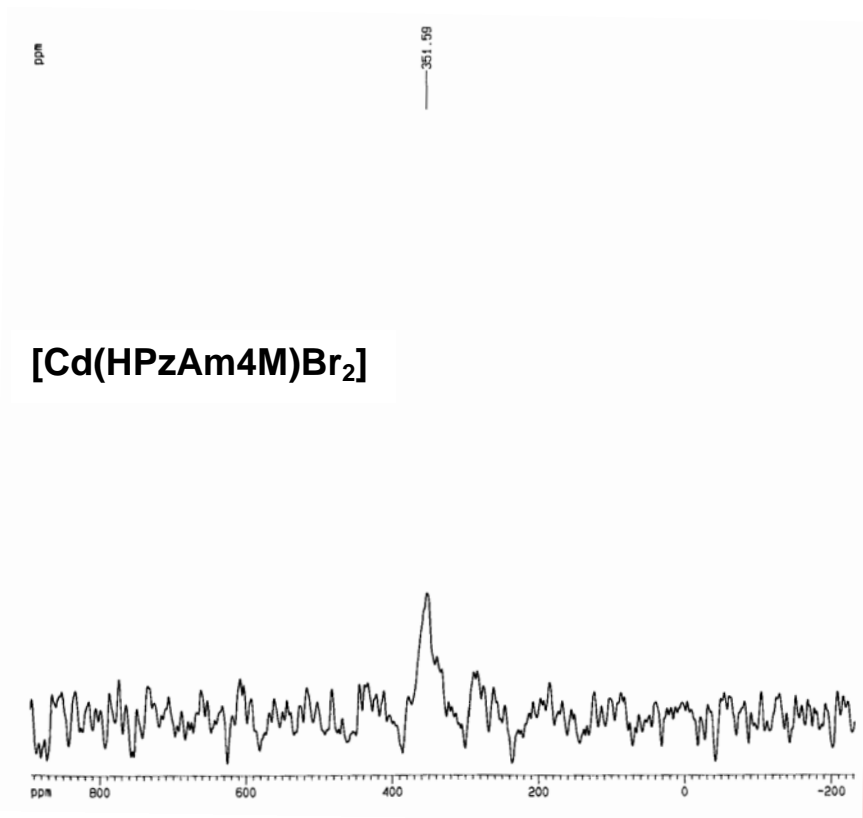


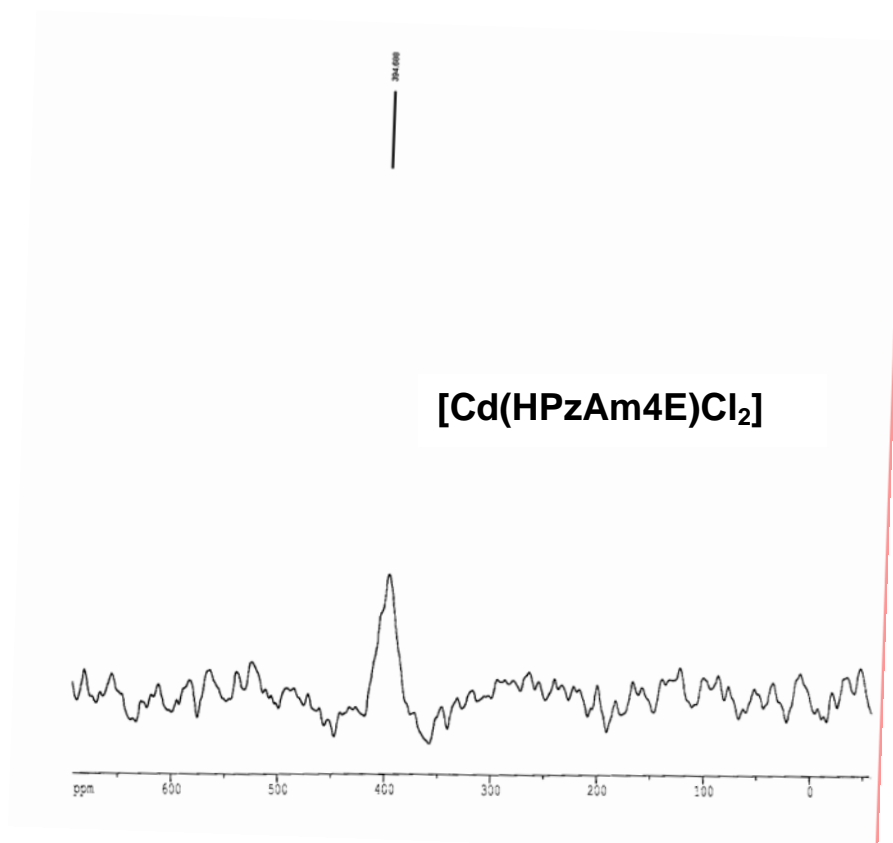
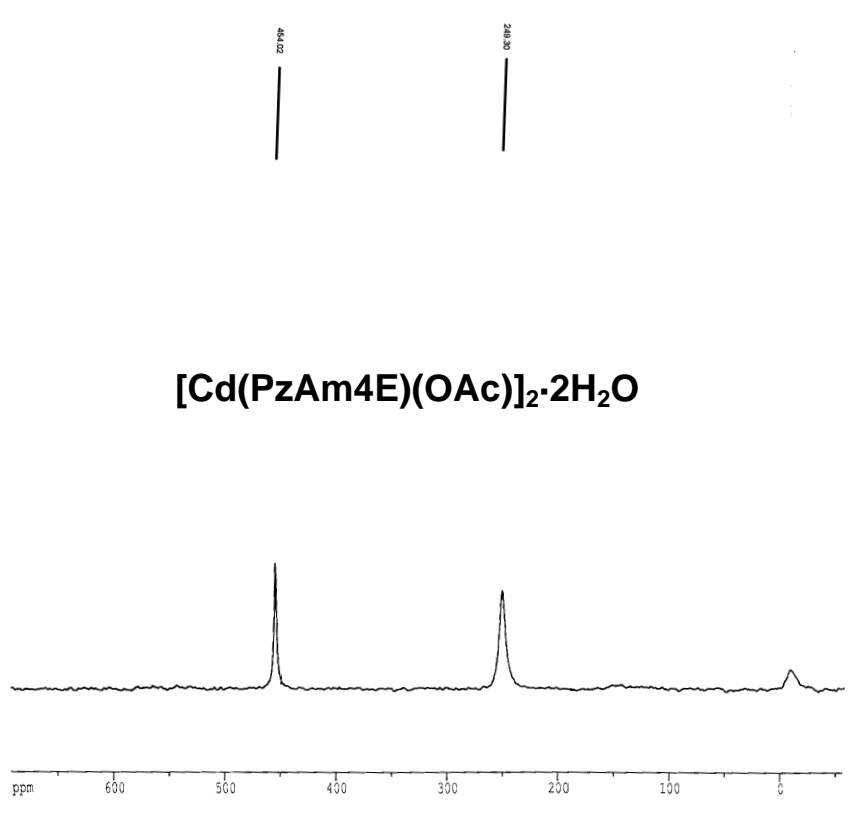
Espectros de RMN de ^{113}Cd

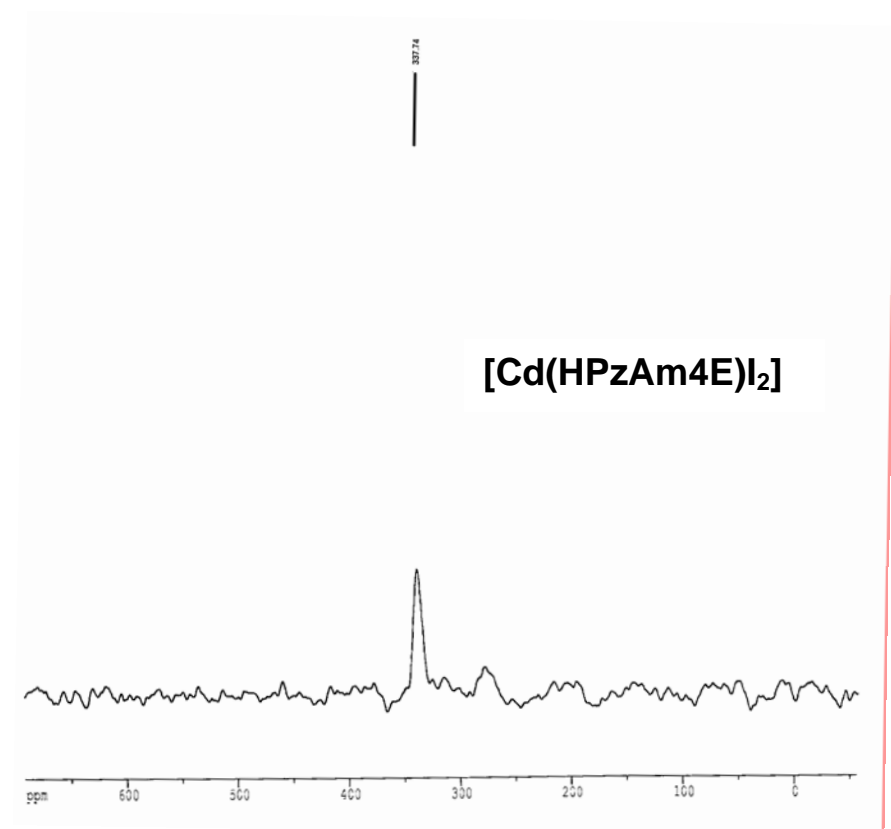
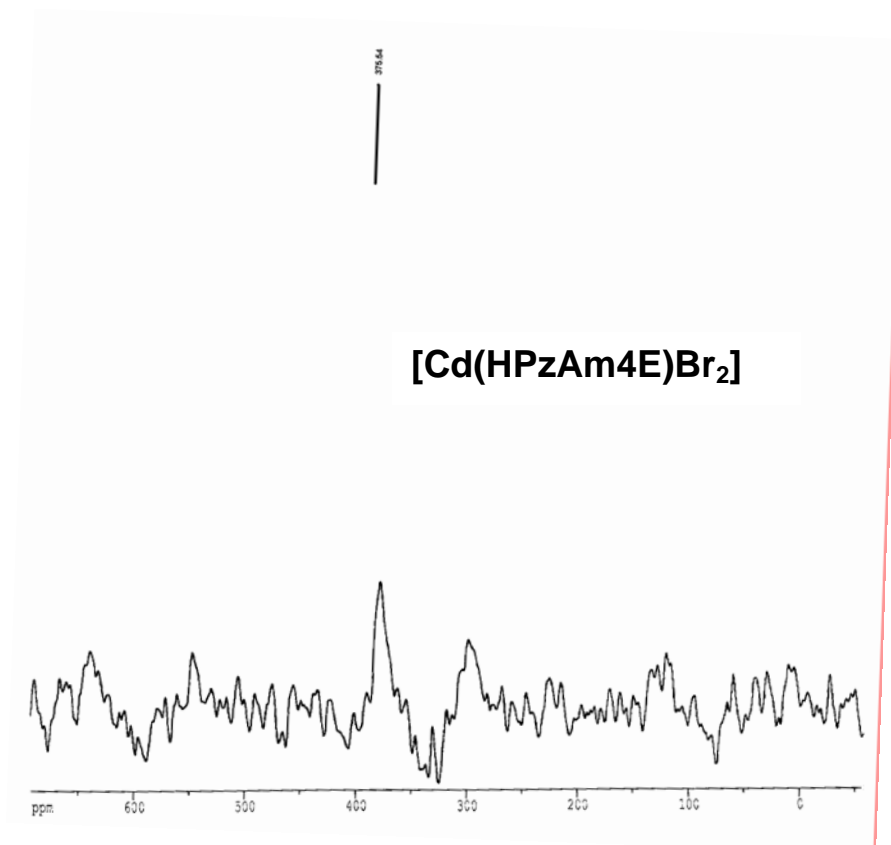


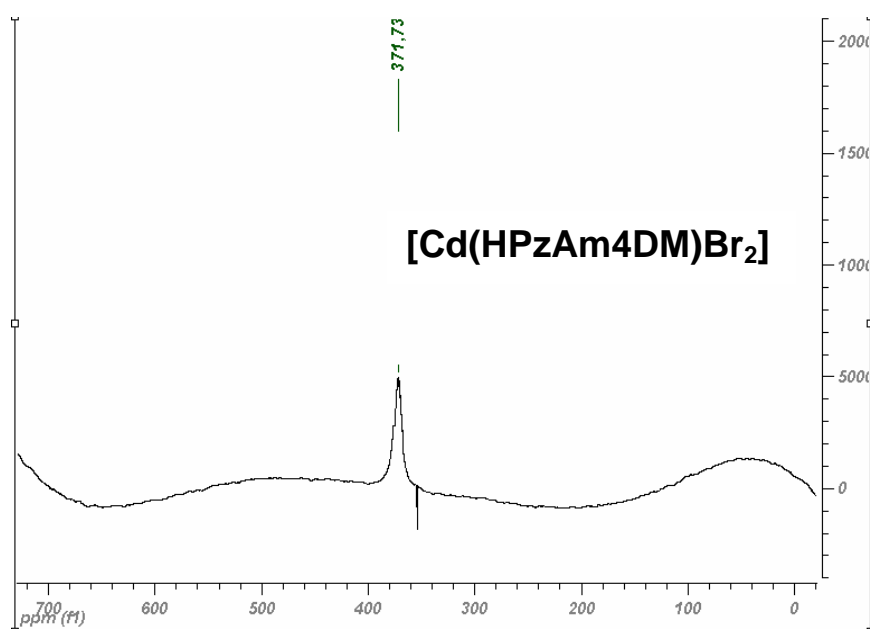
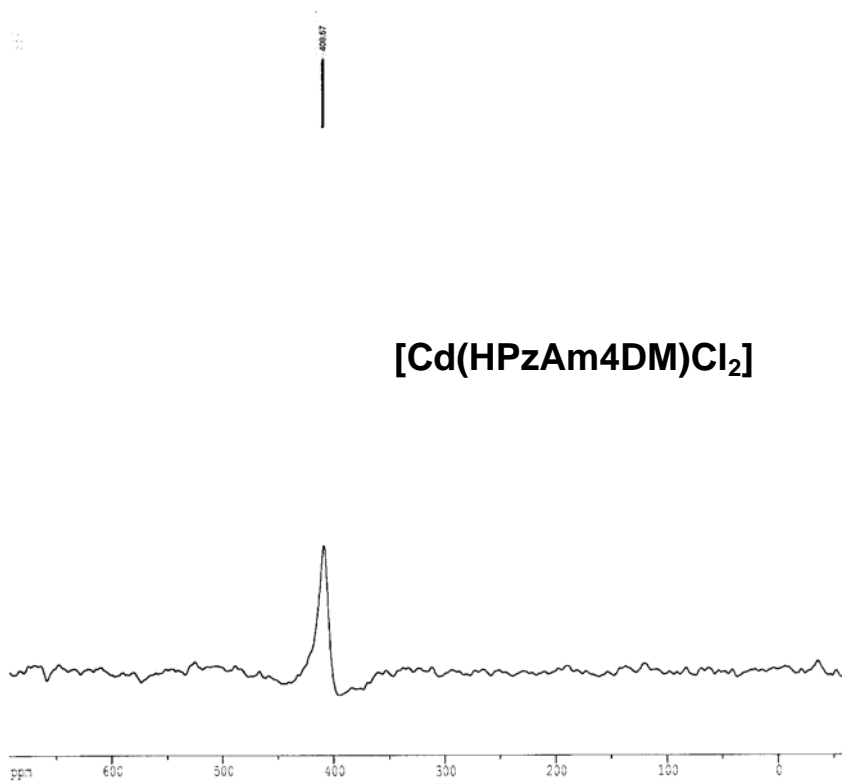


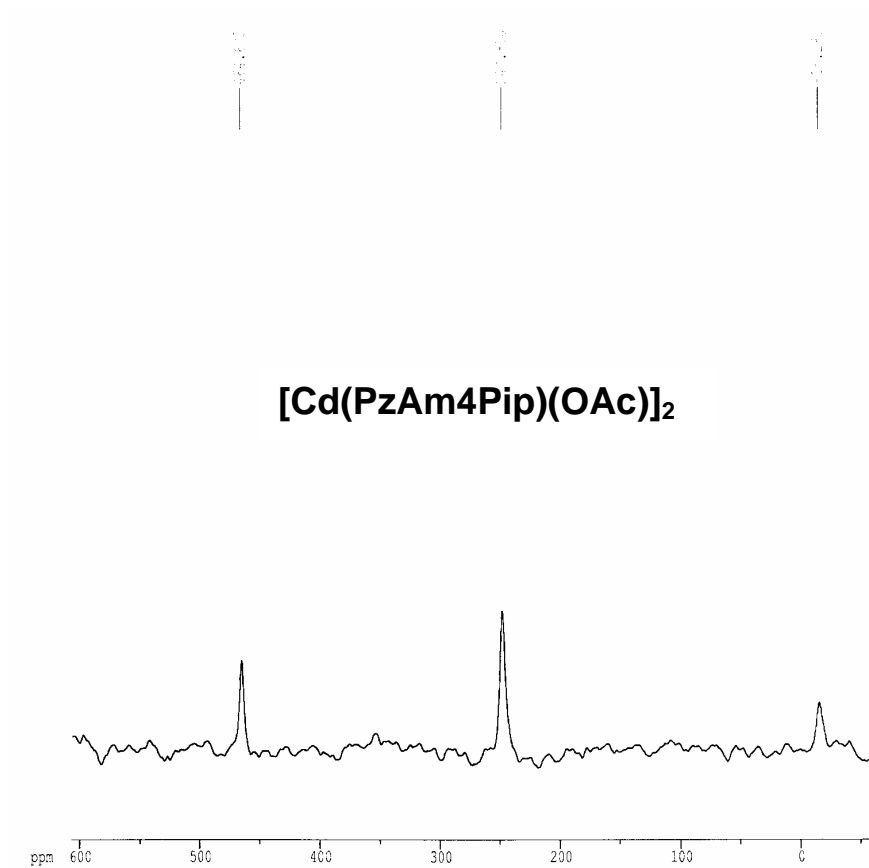
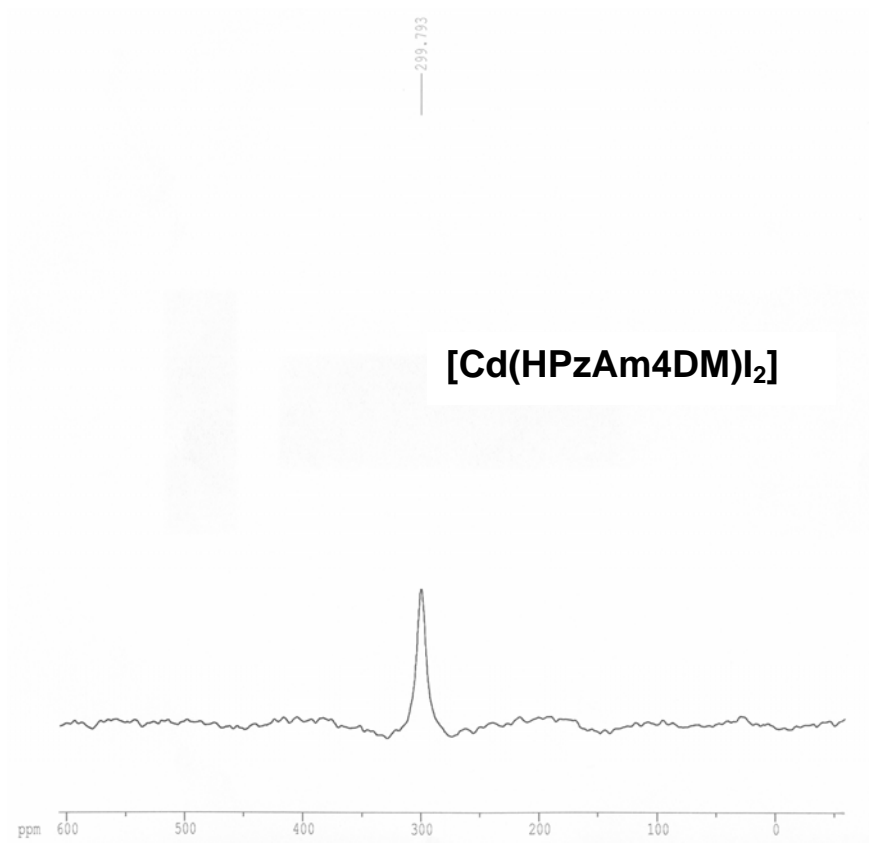


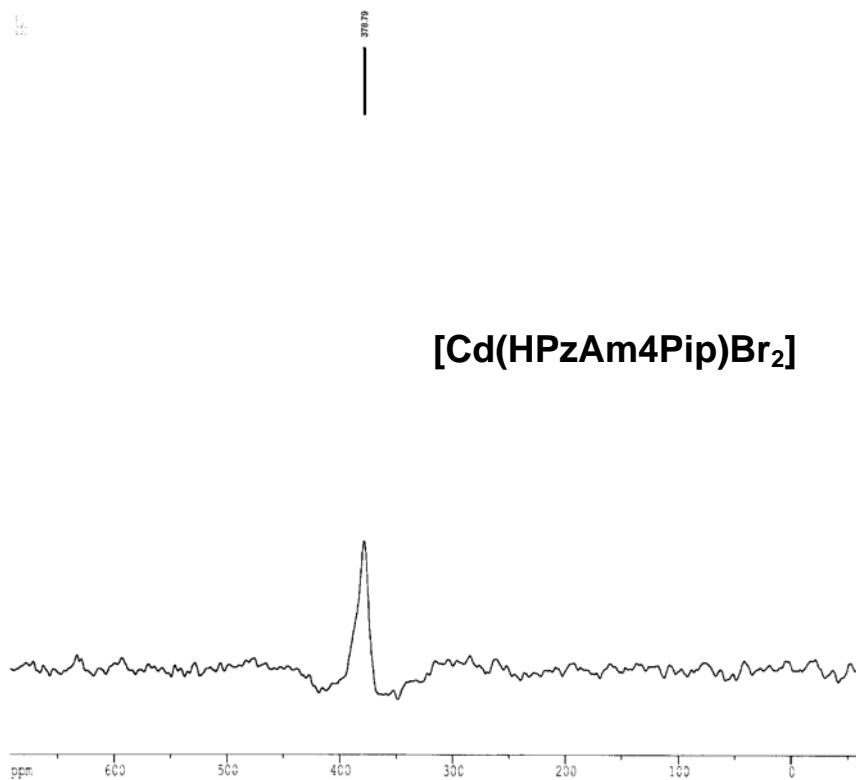
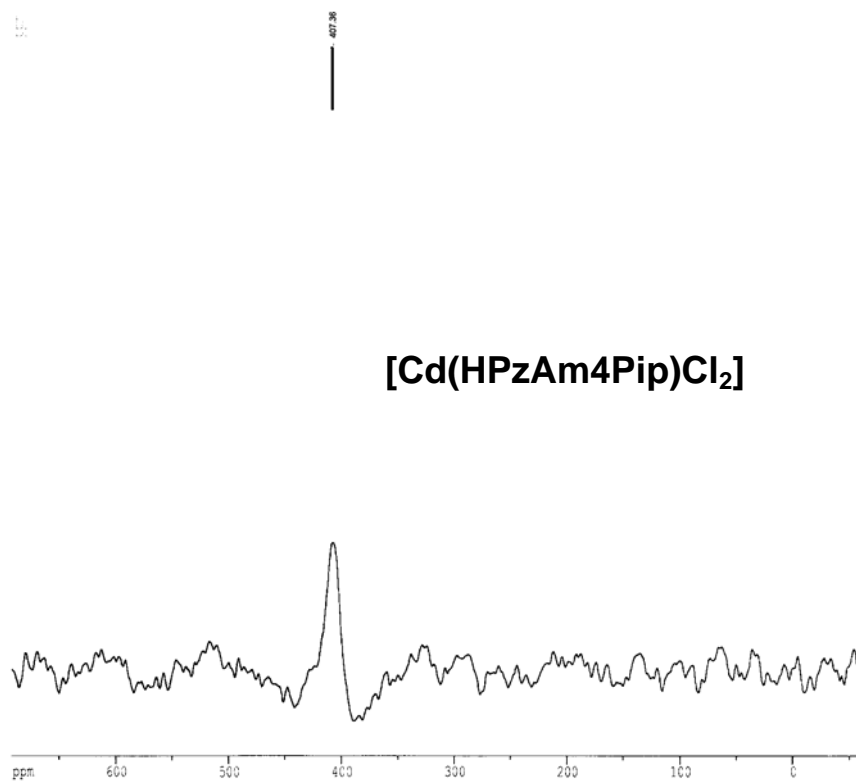






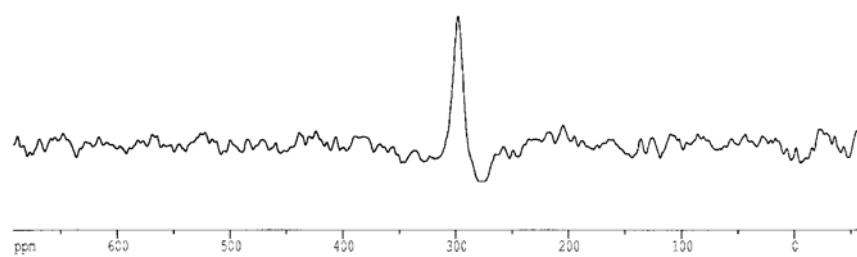






0.1
0.2
0.3

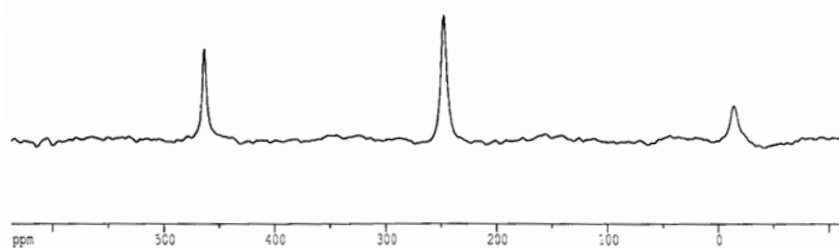
297.89

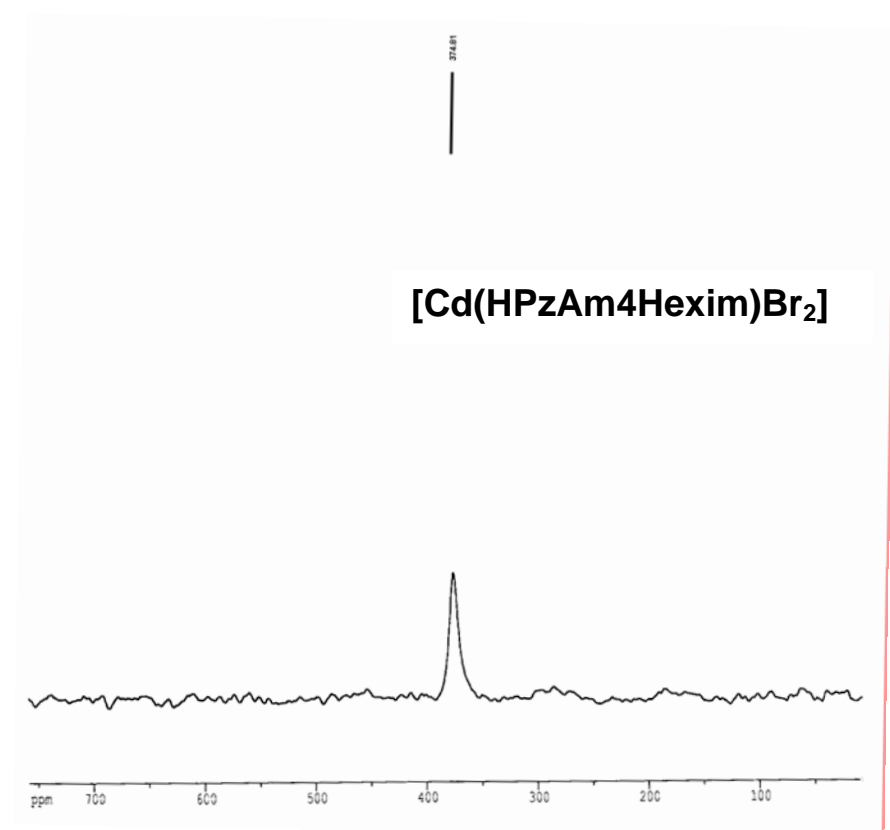
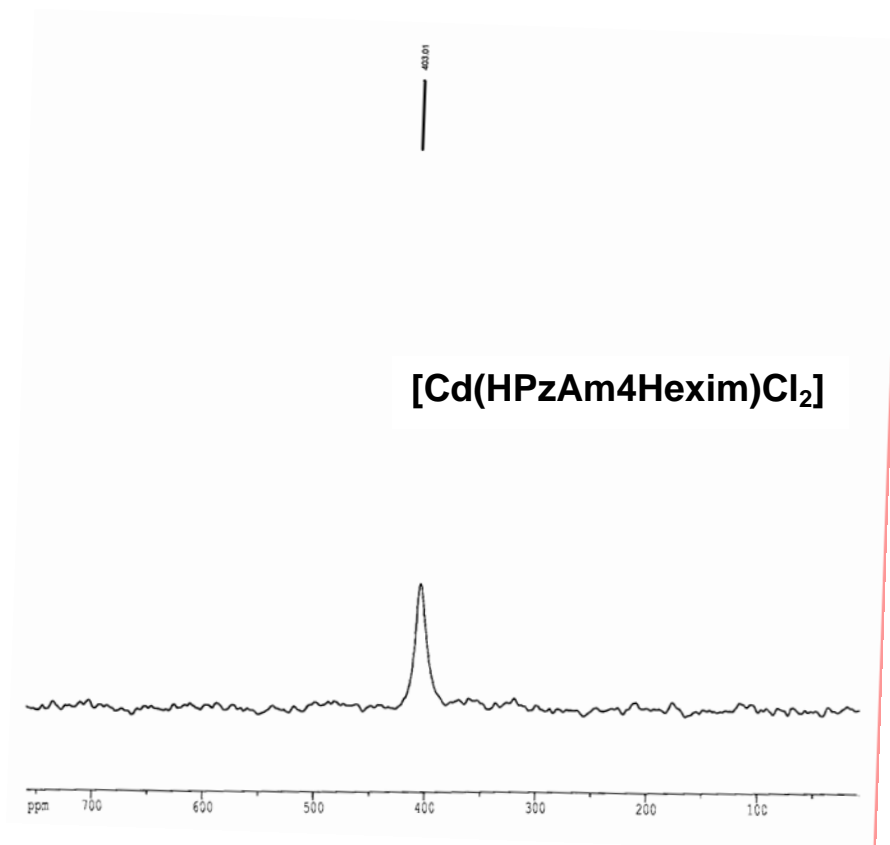


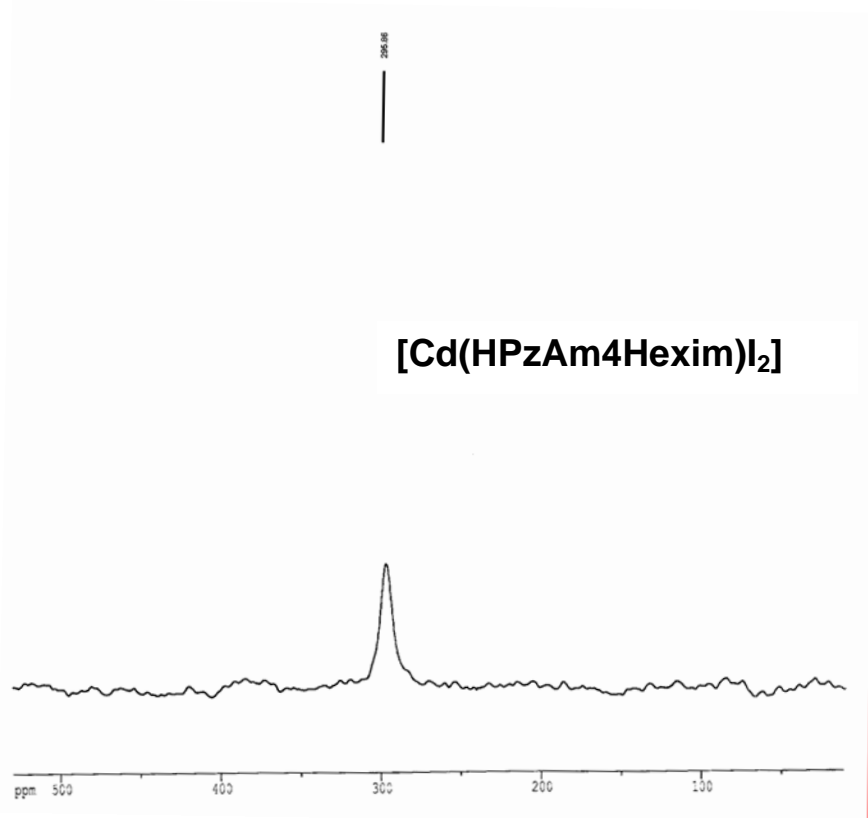
483.14

247.27

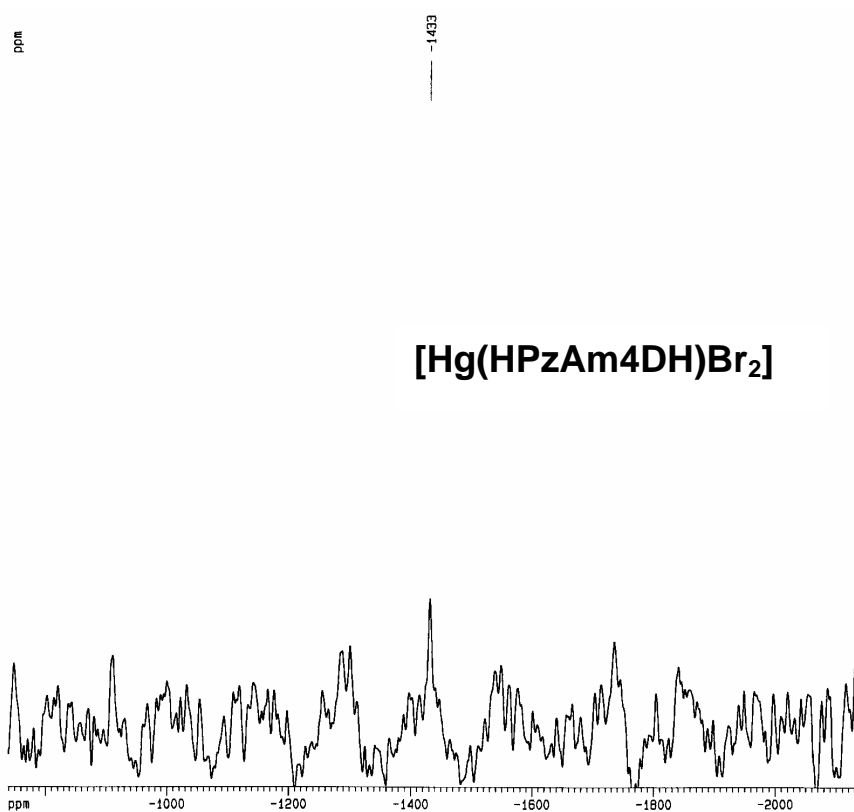
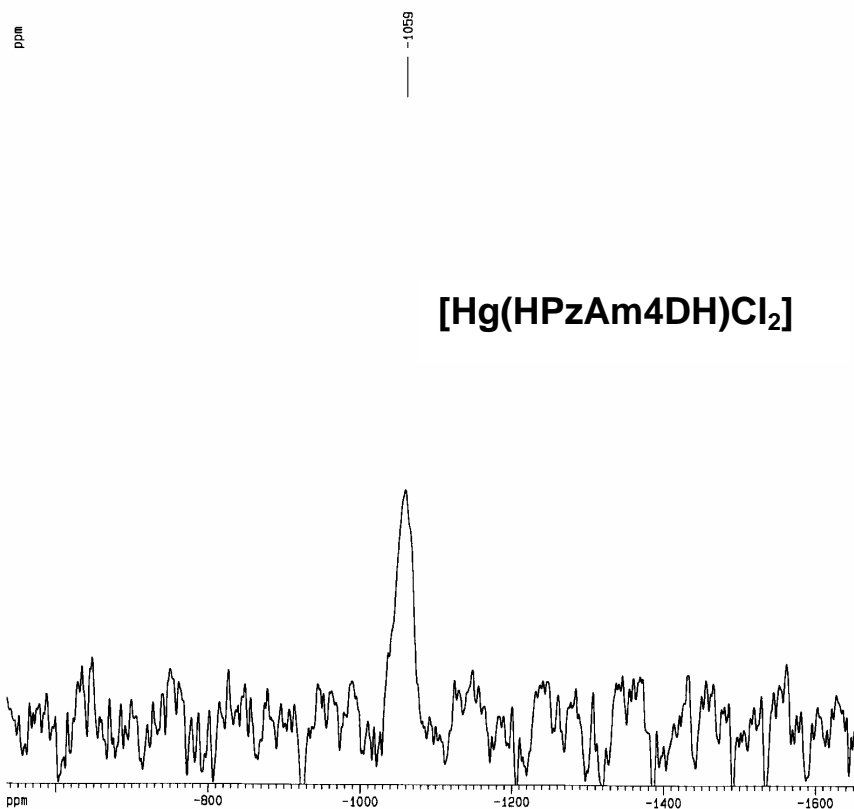
0.1
0.2
0.3

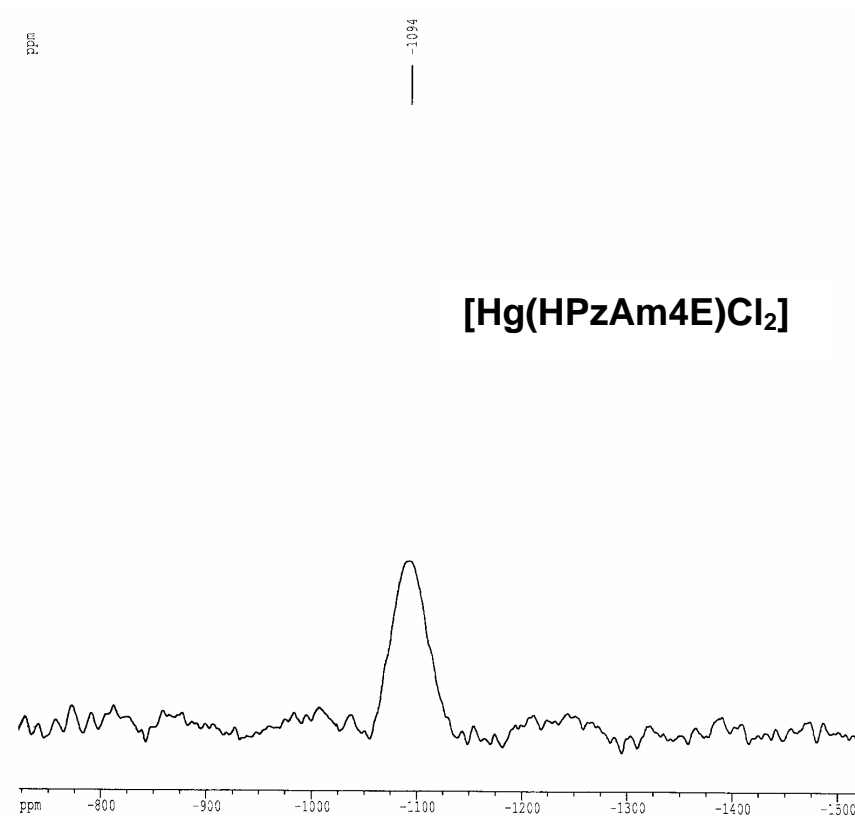
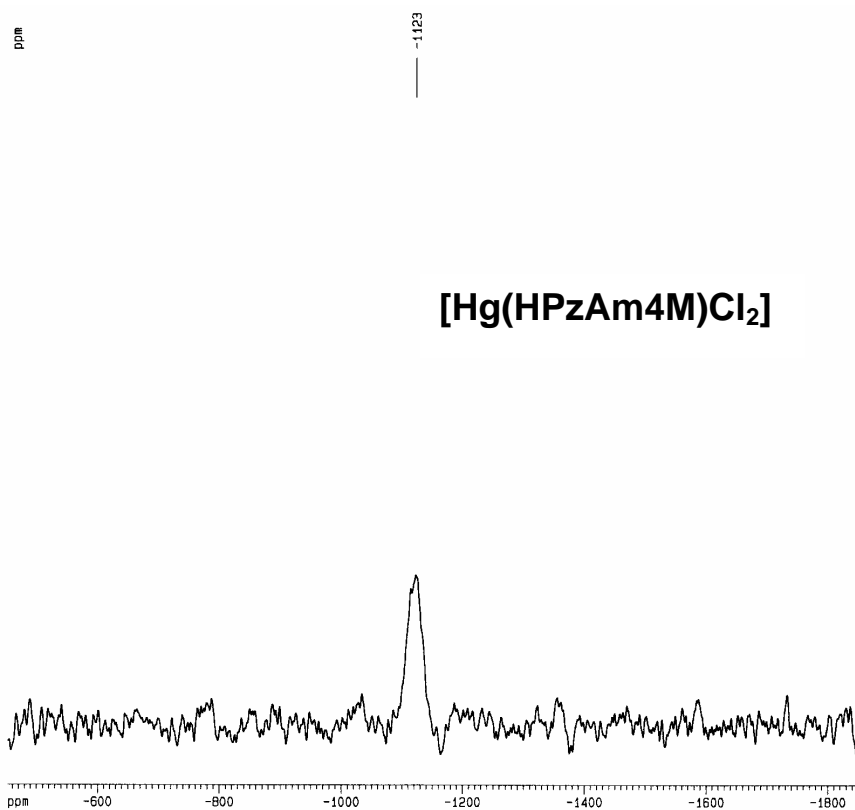




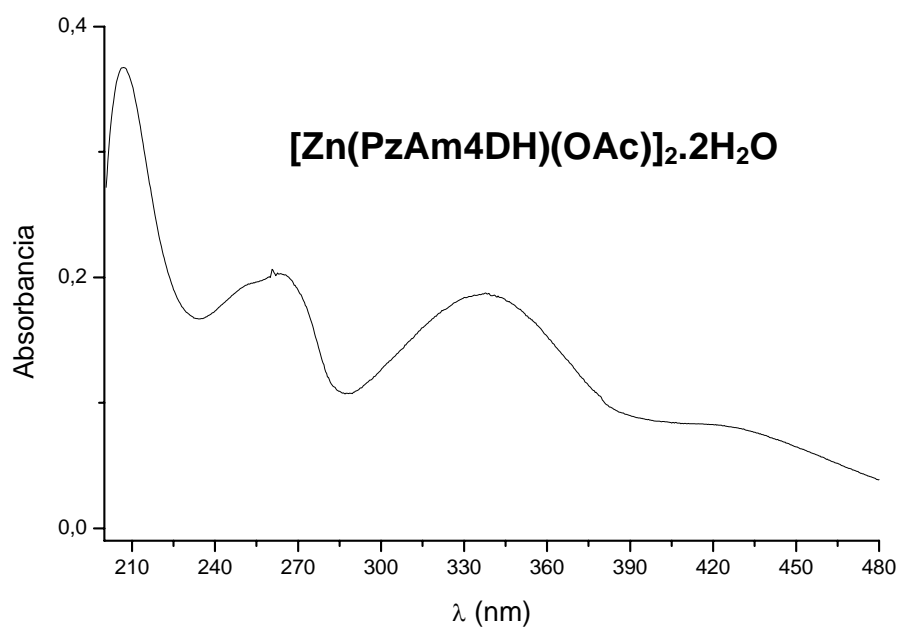
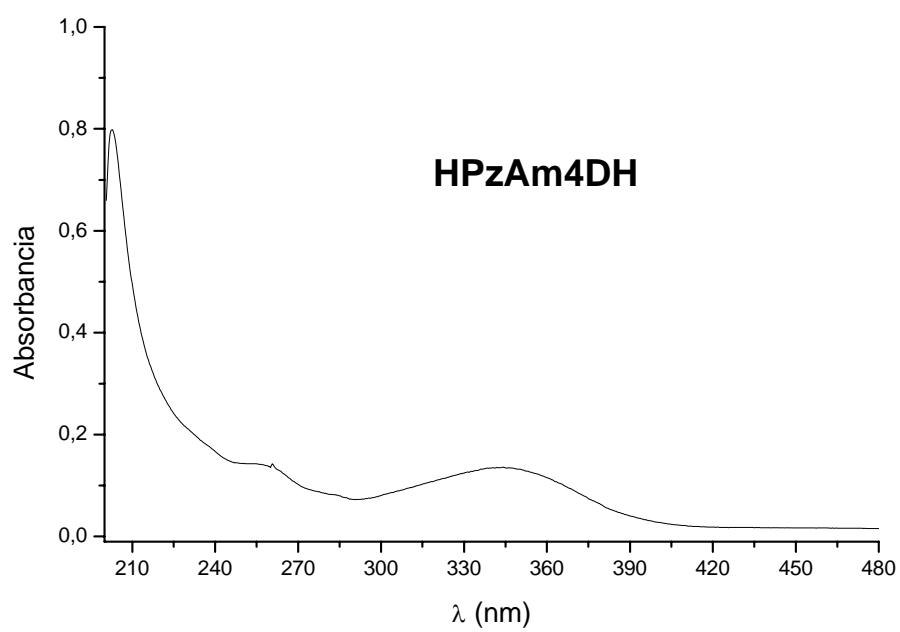


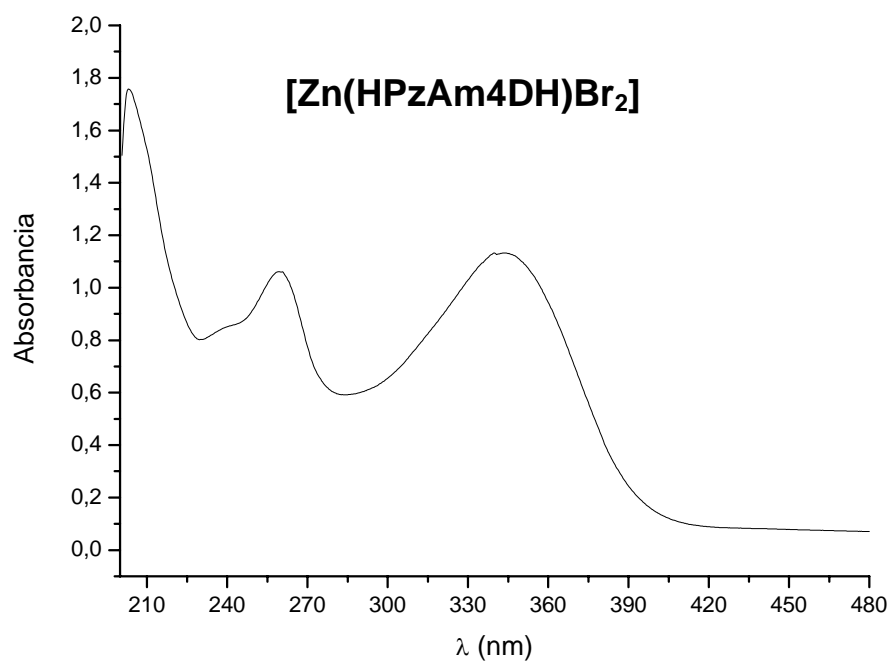
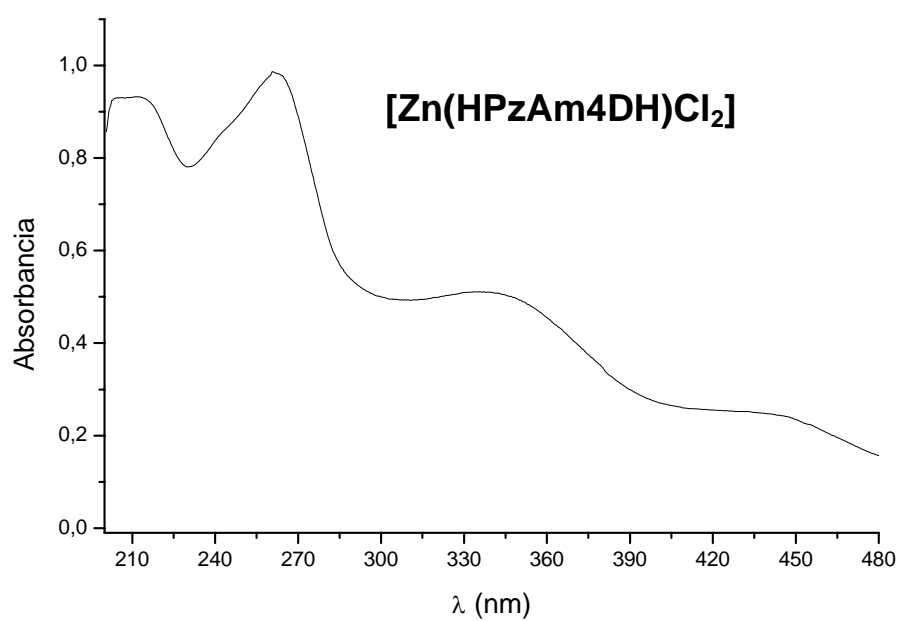
Espectros de RMN de ^{199}Hg

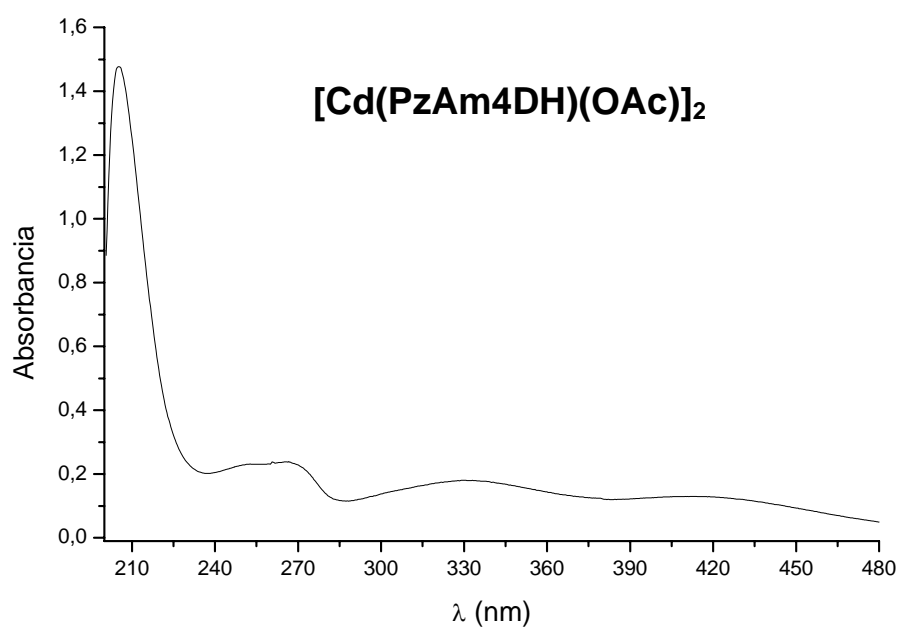
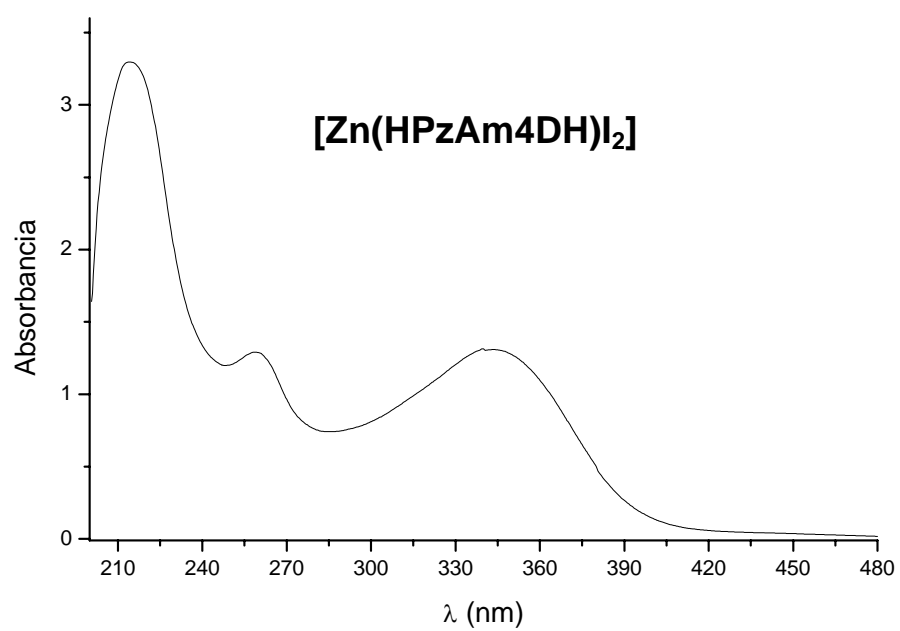


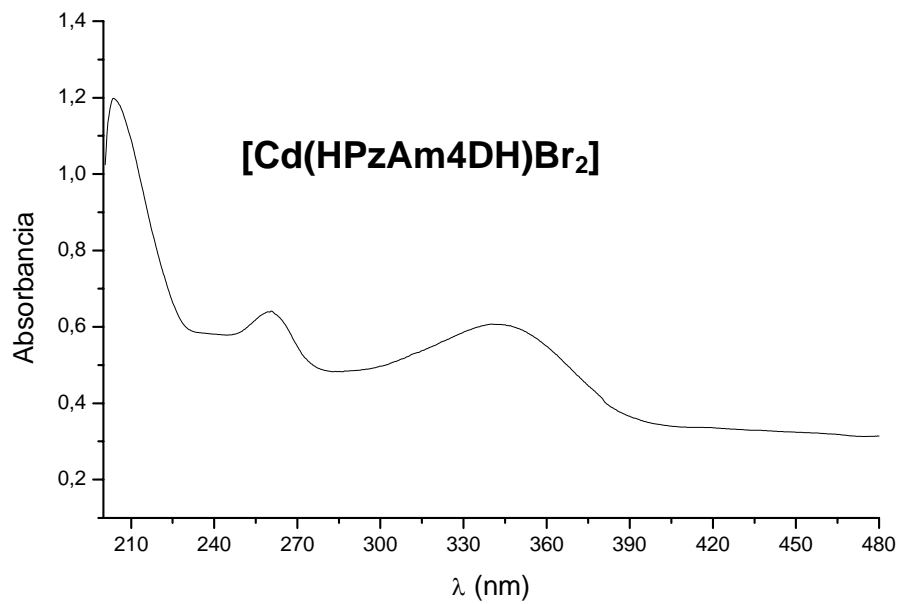
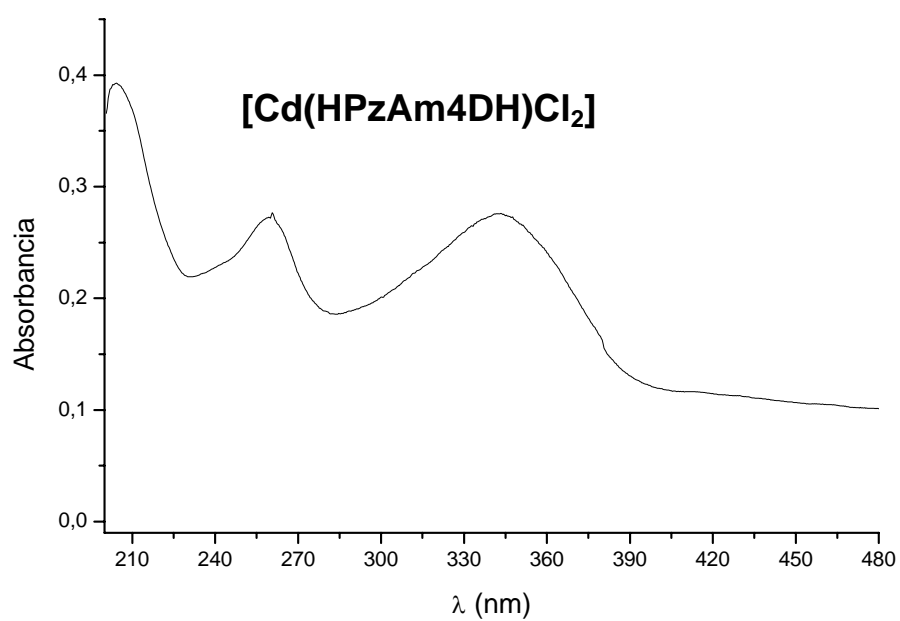


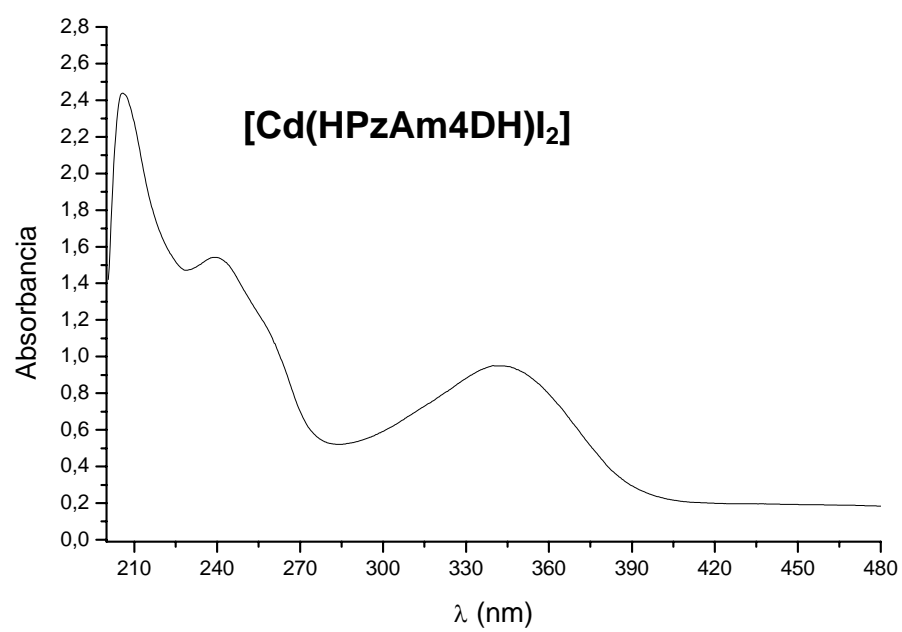
Espectros de absorción UV-Vis en disolución

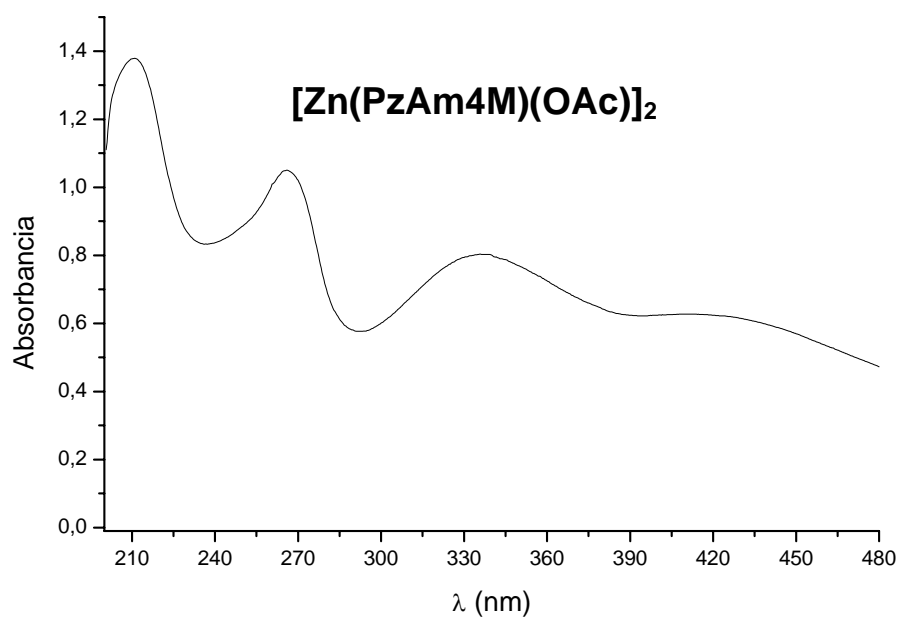
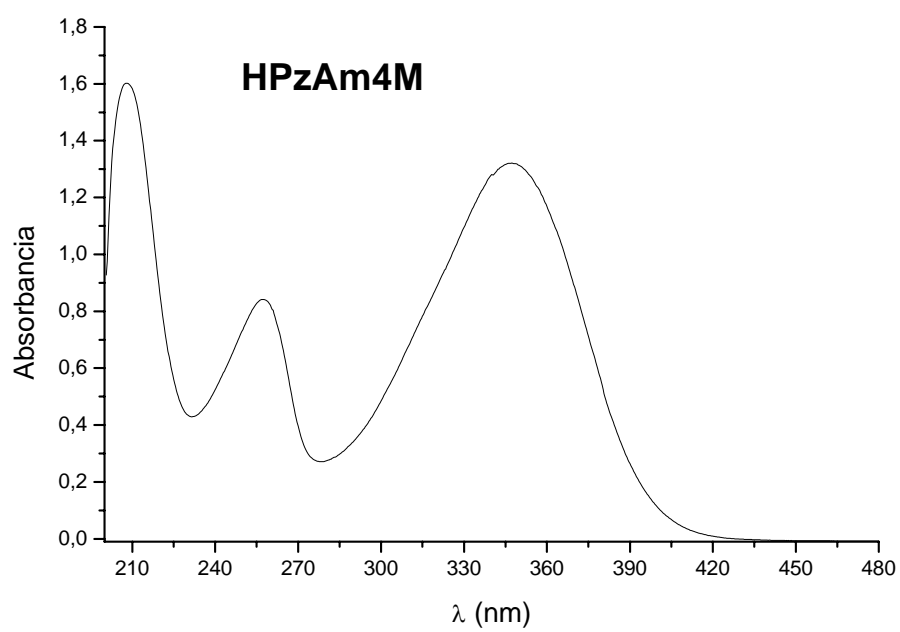


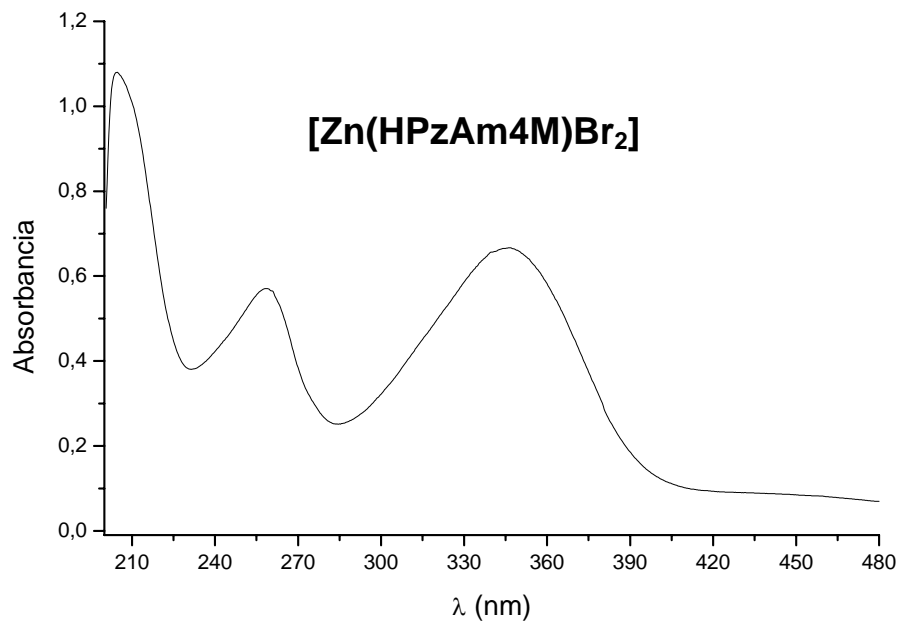
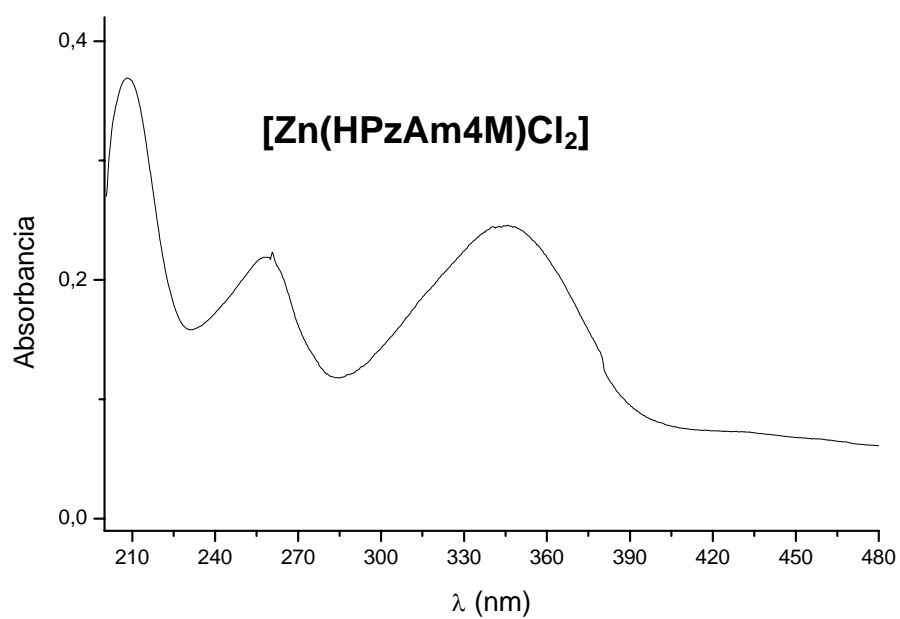


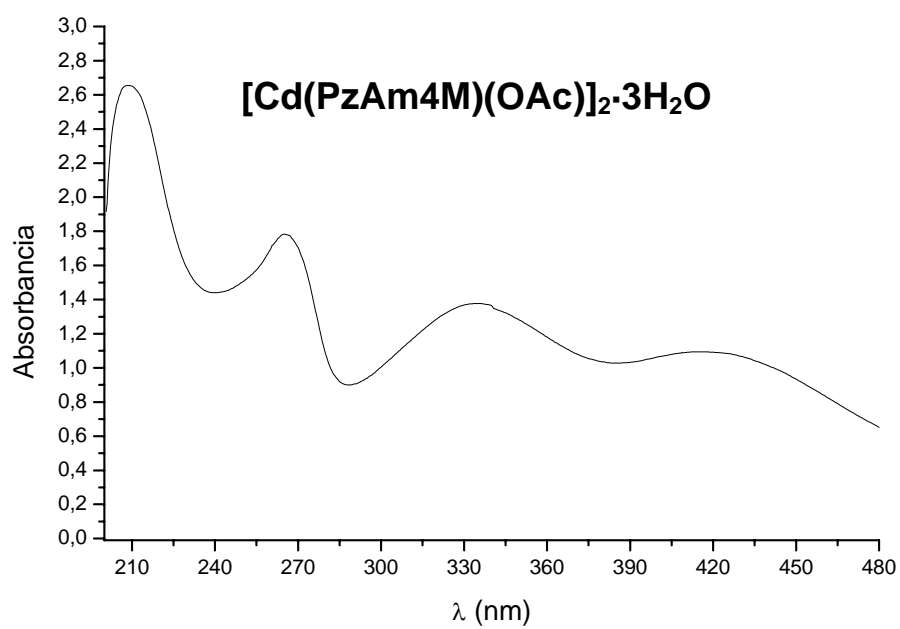
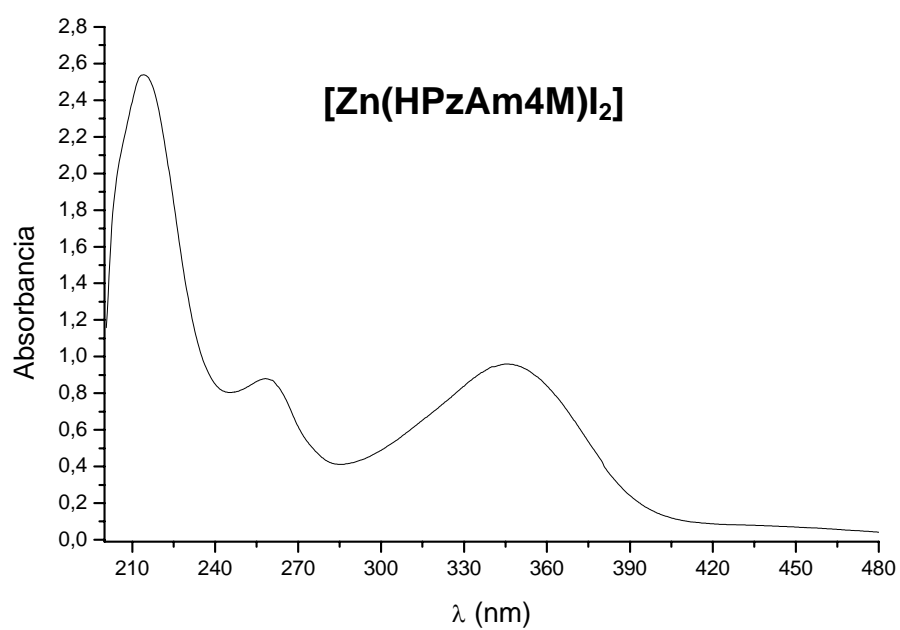


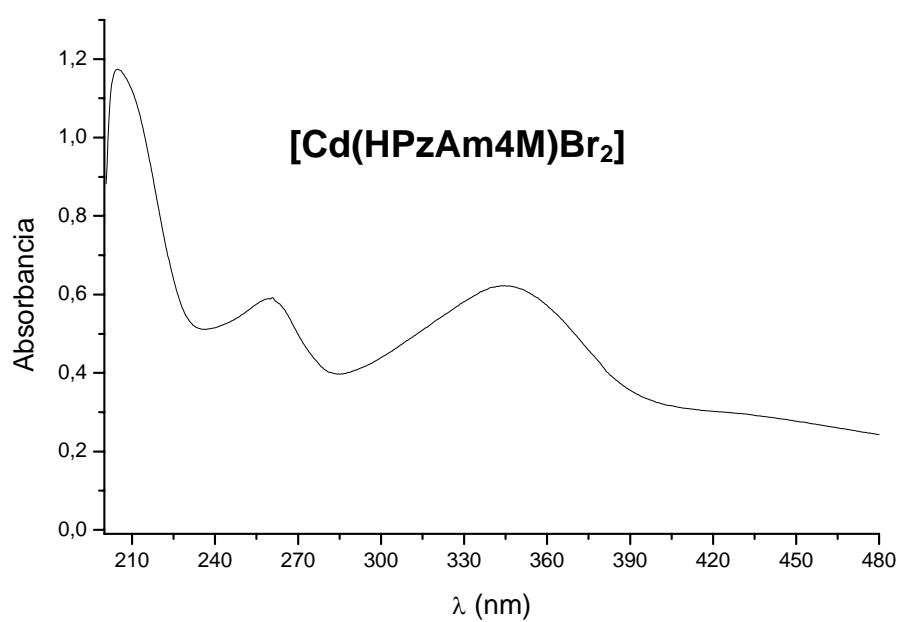
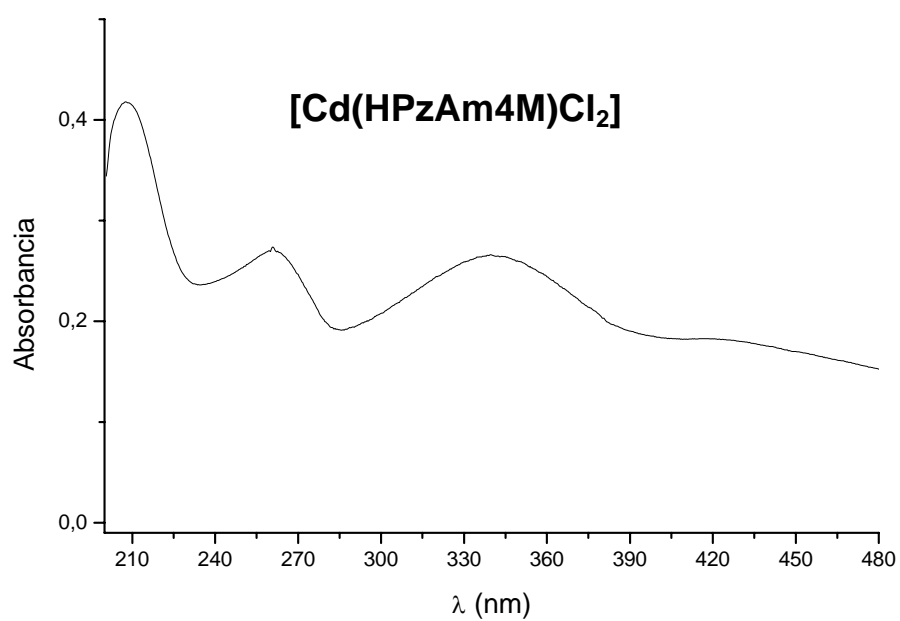


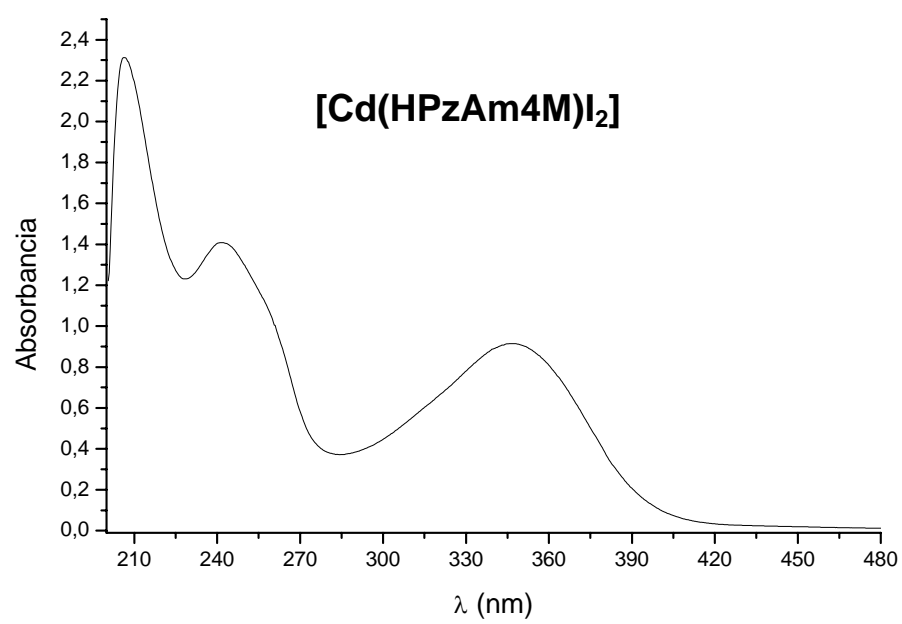


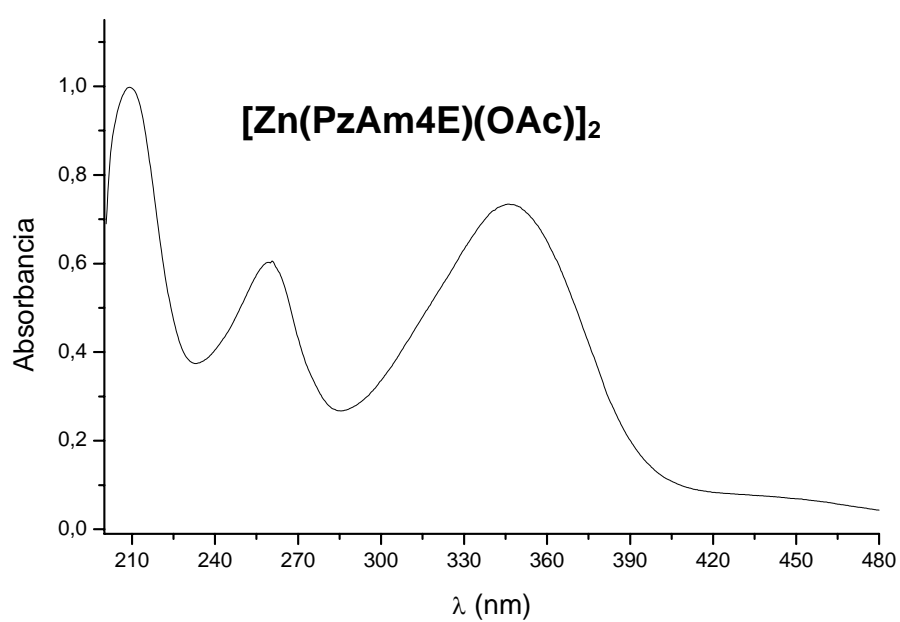
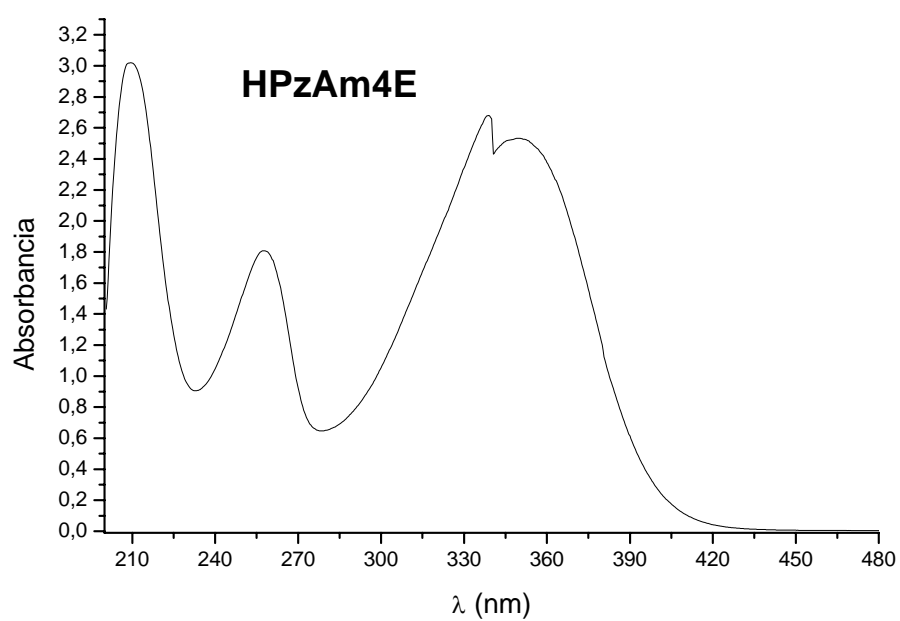


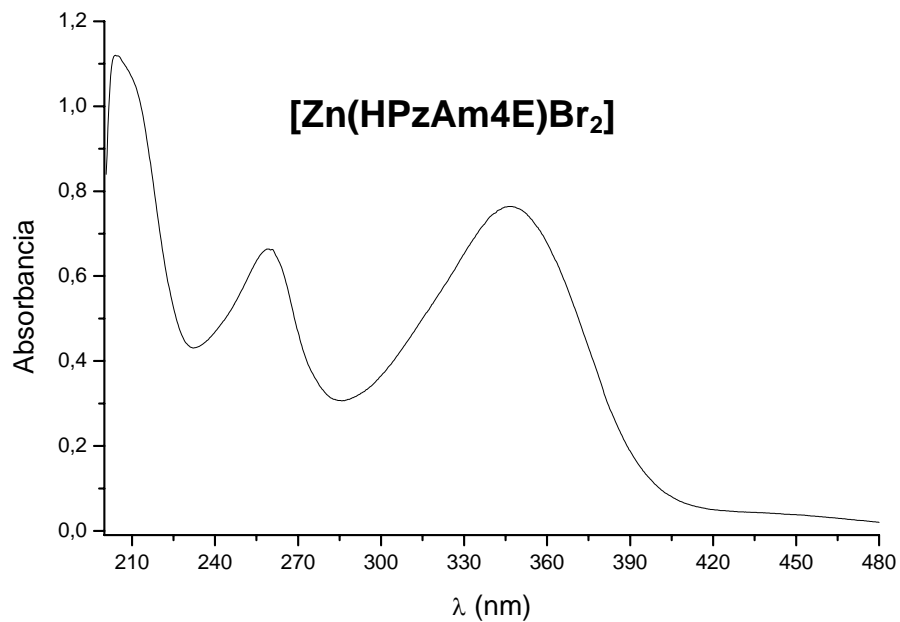
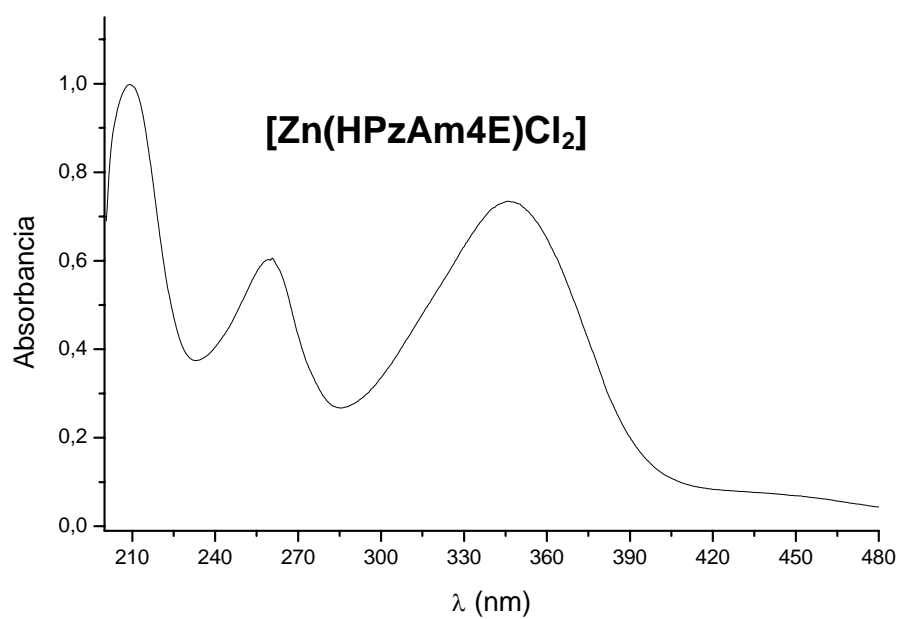


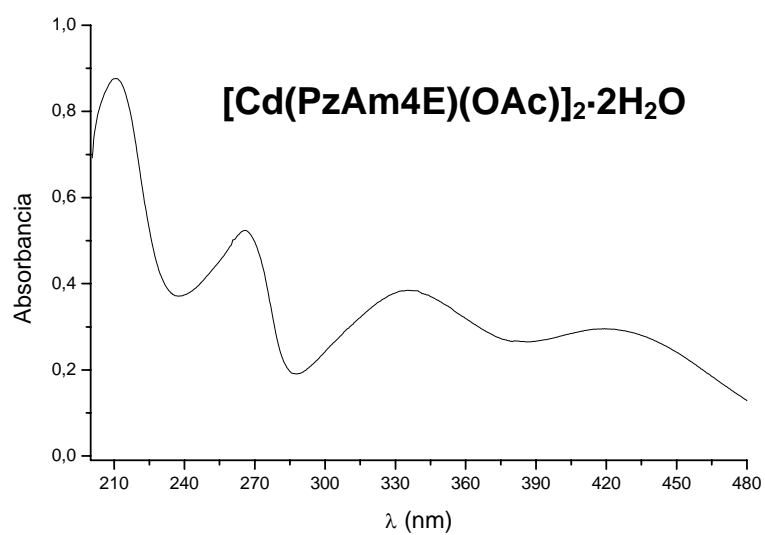
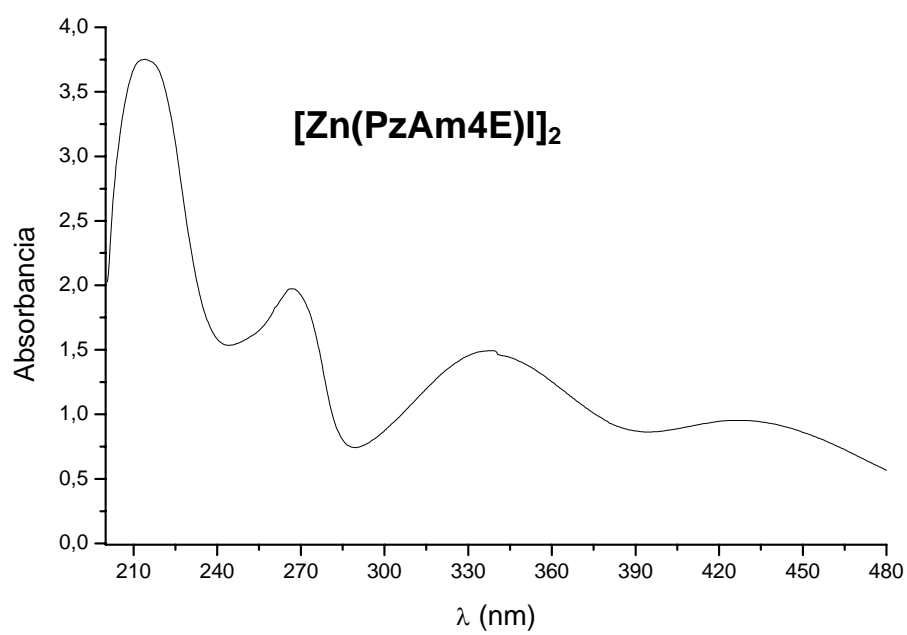


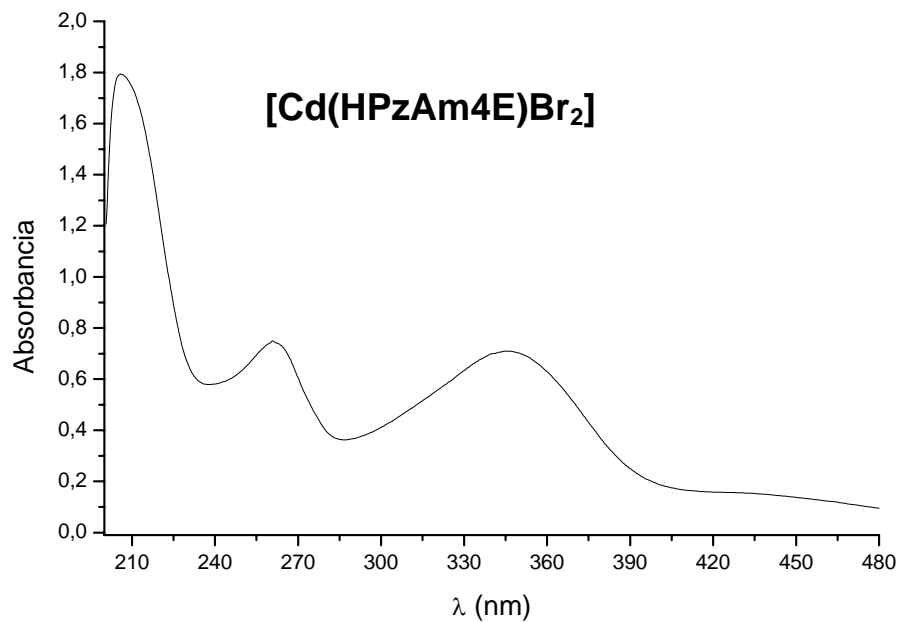
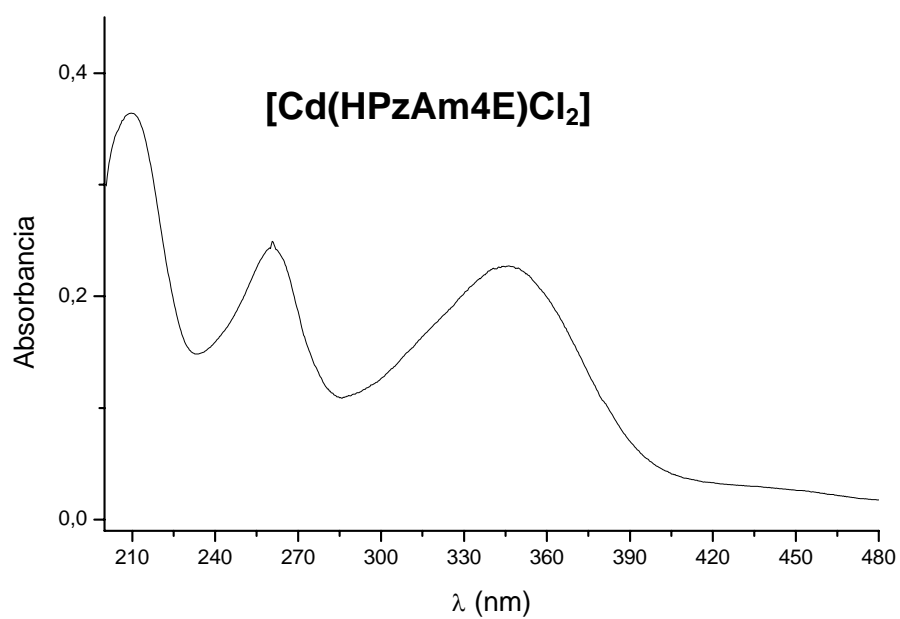


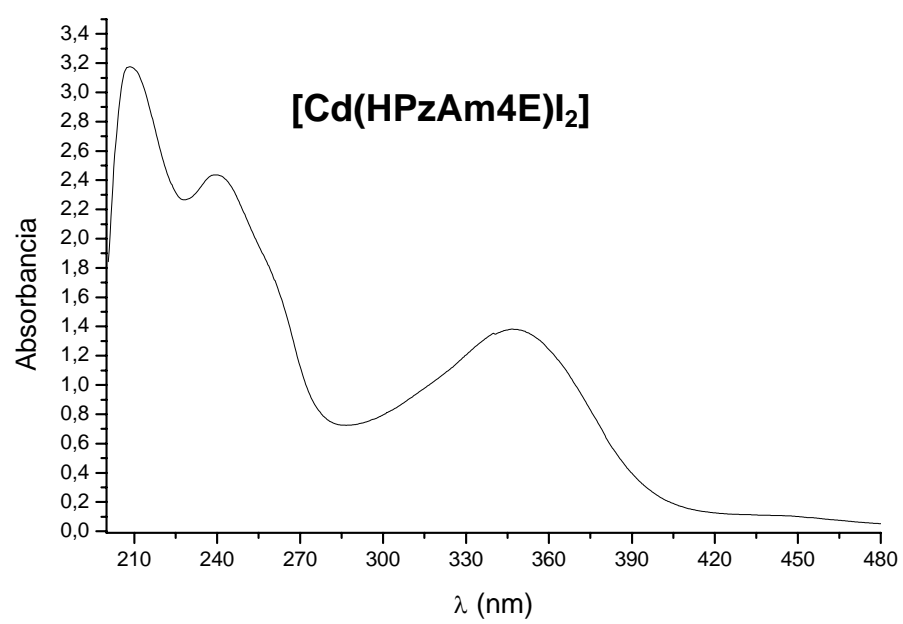


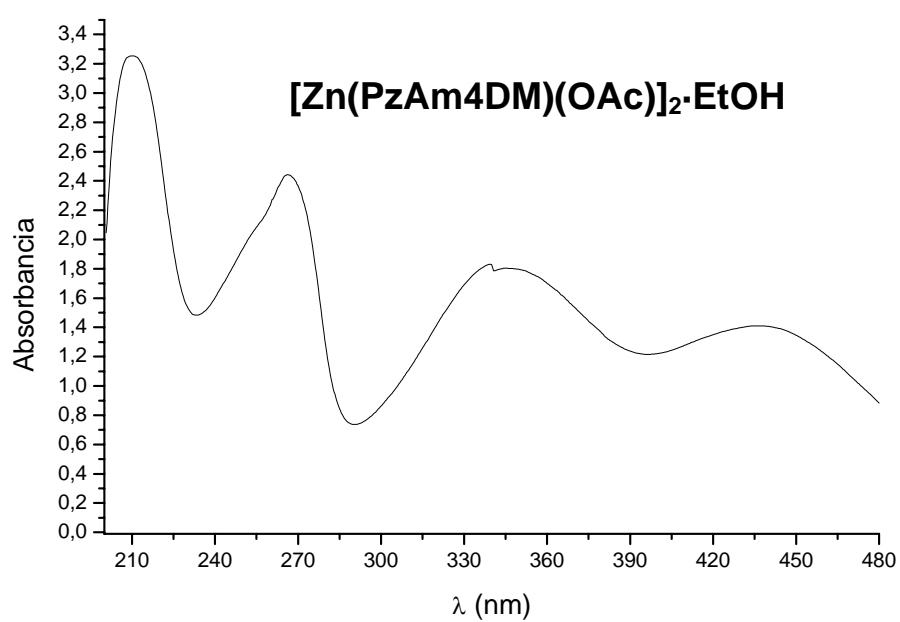
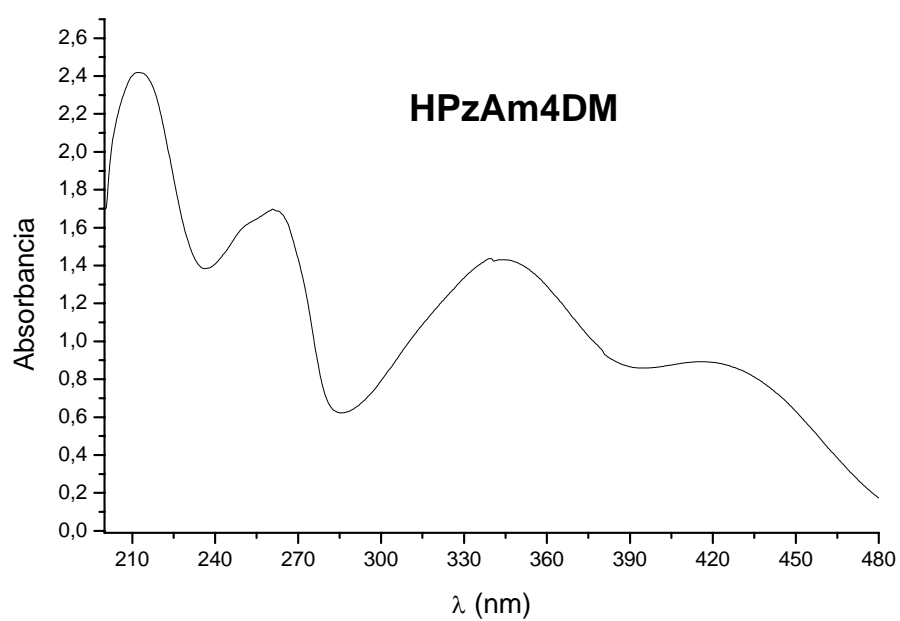


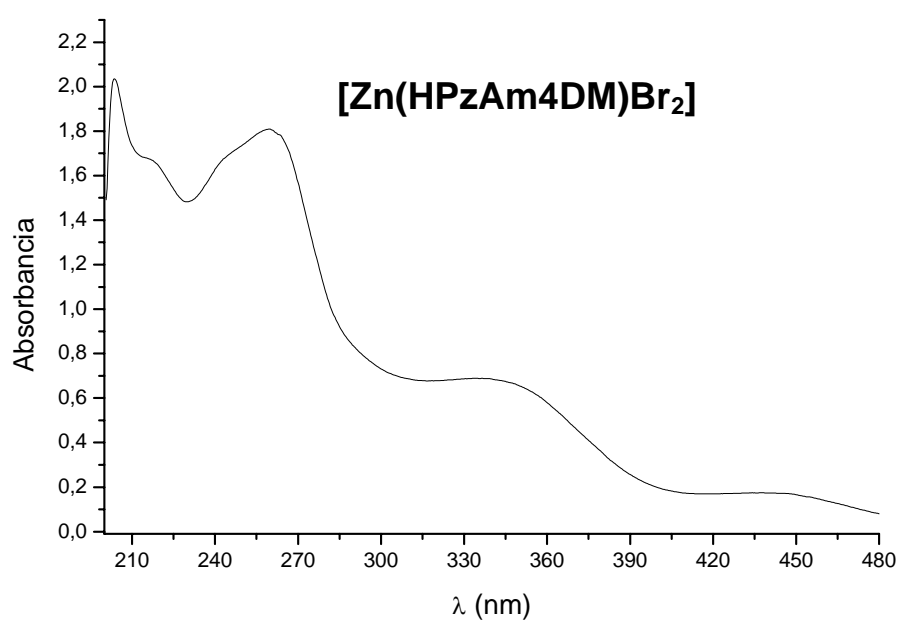
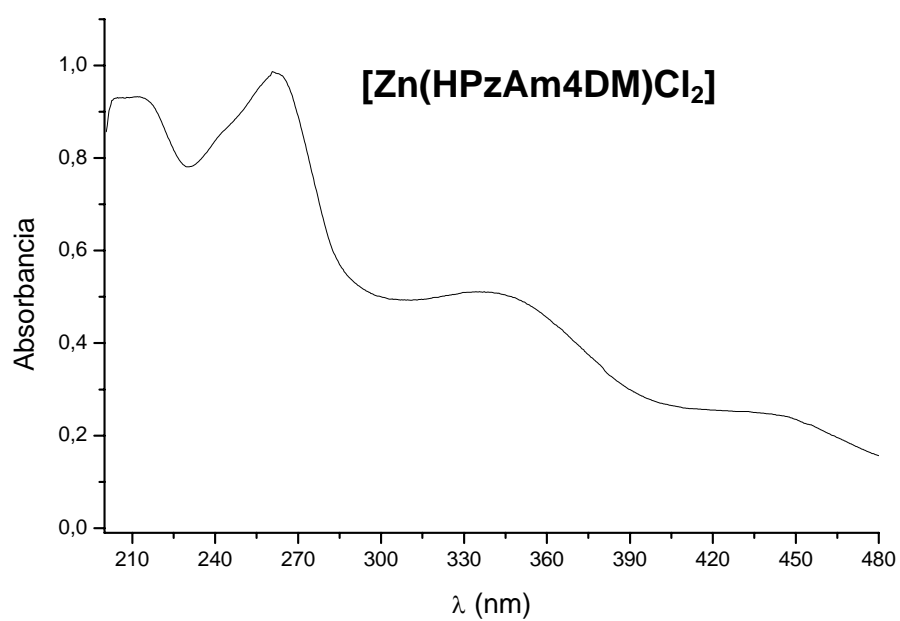


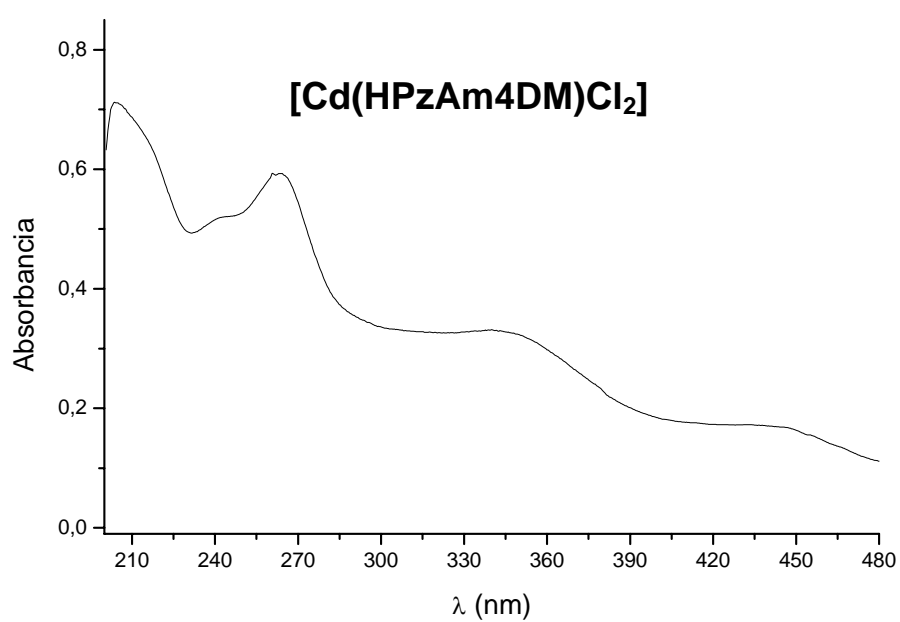
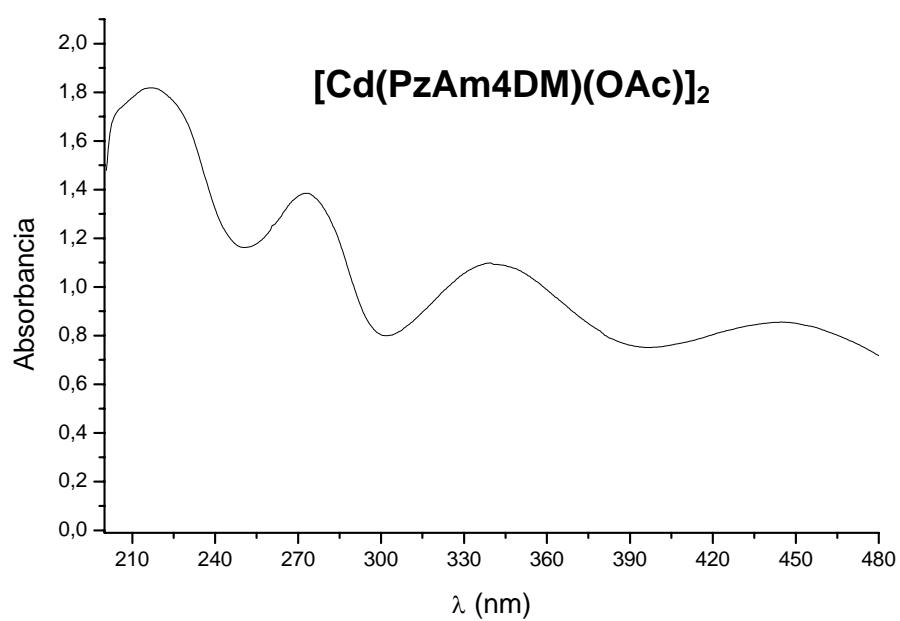


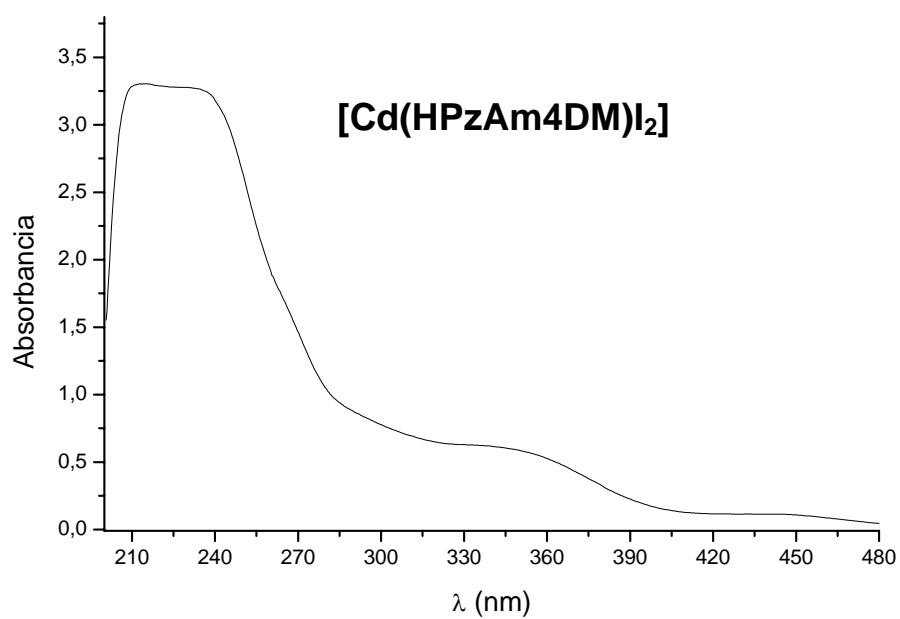
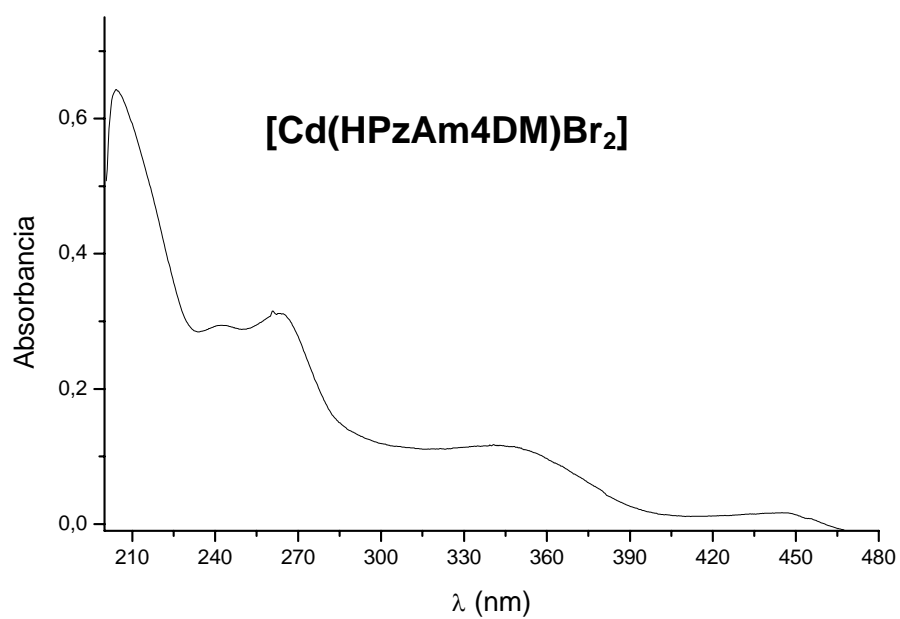


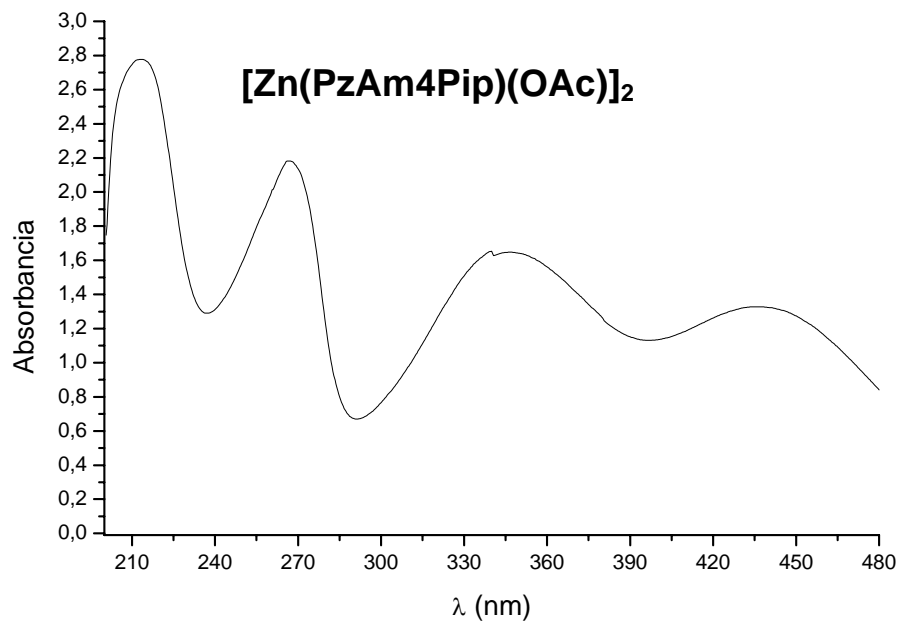
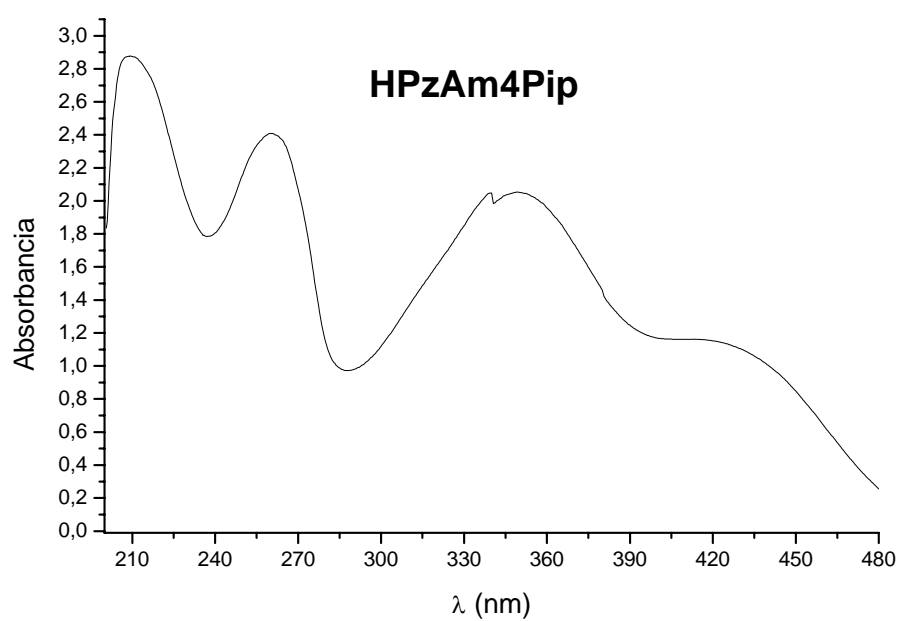


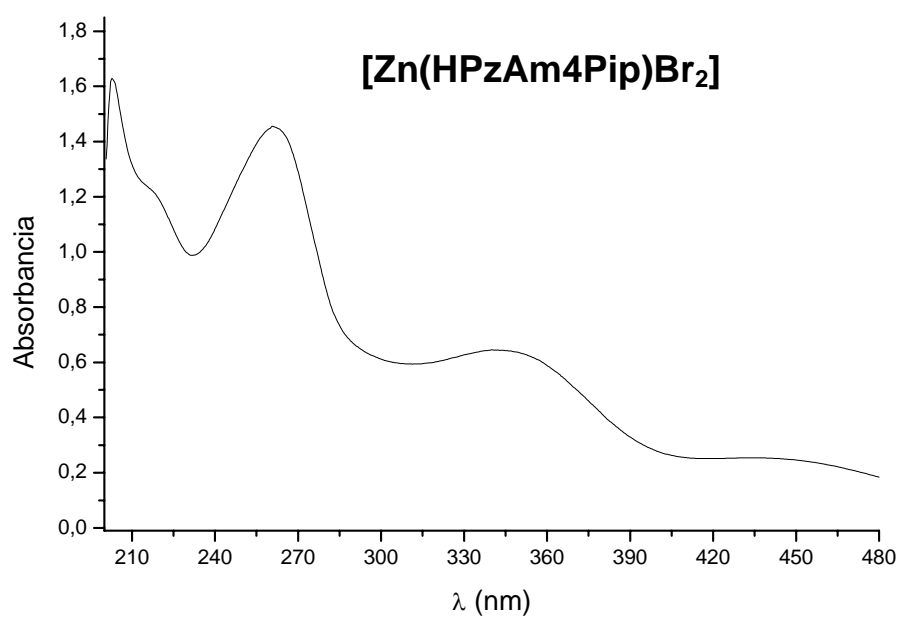
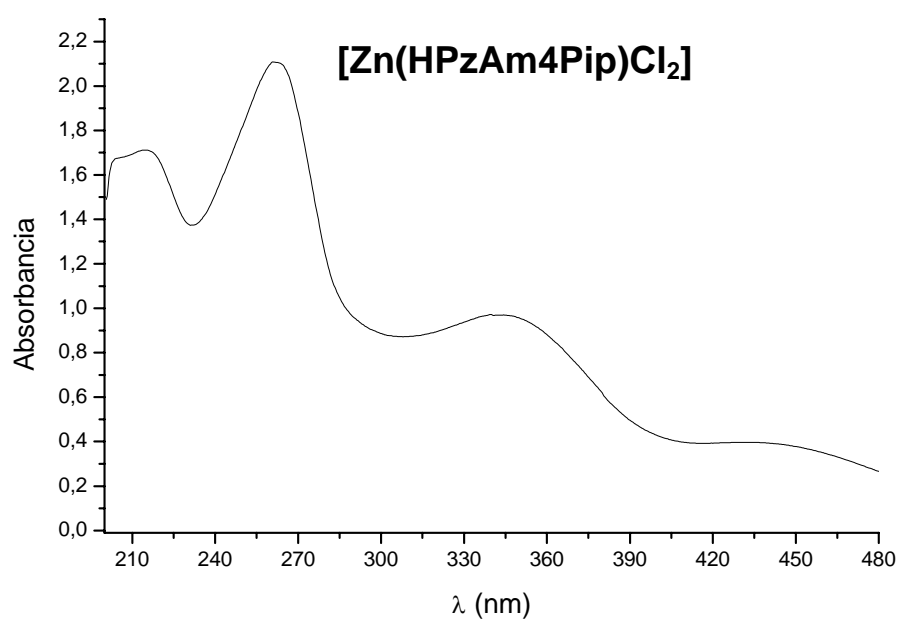


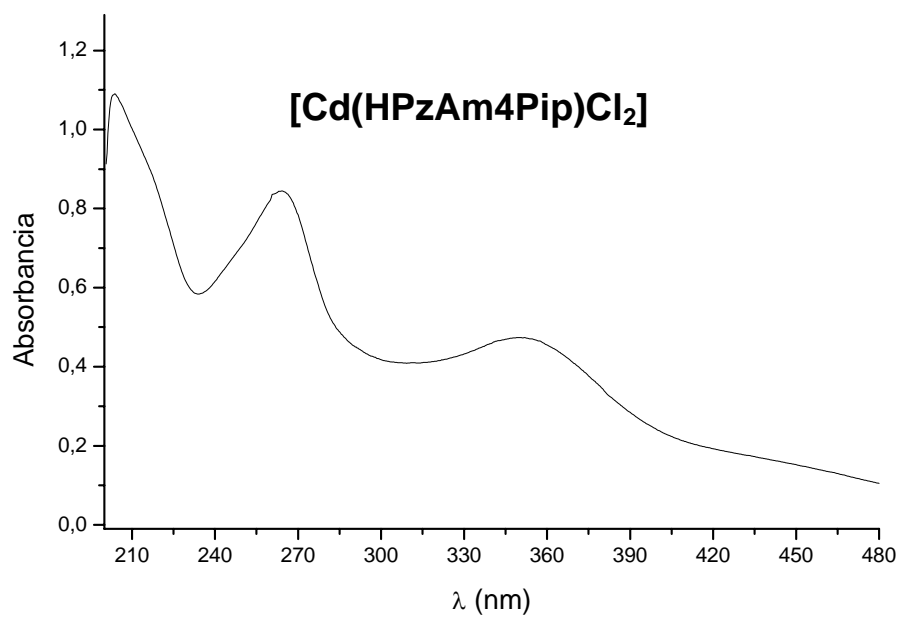
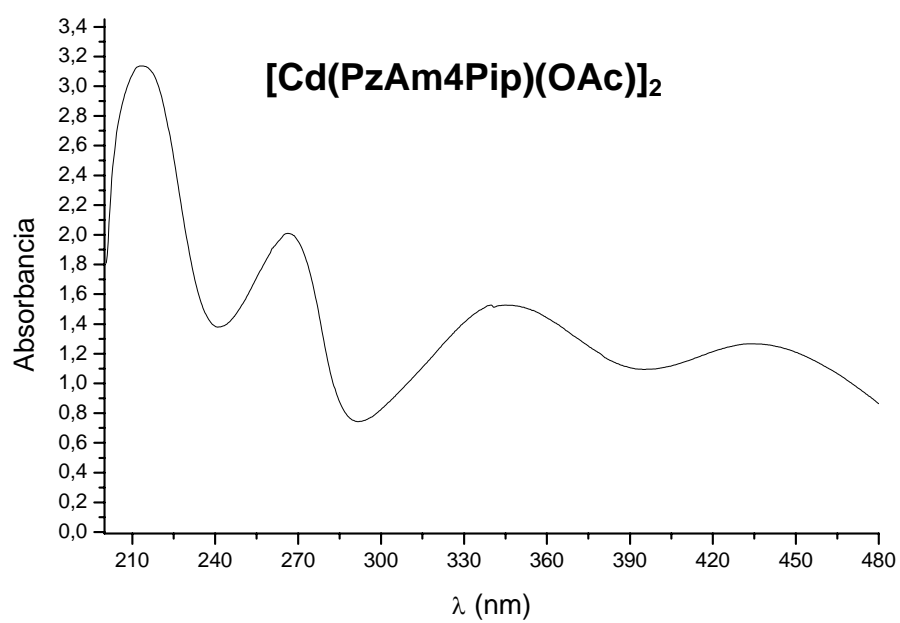


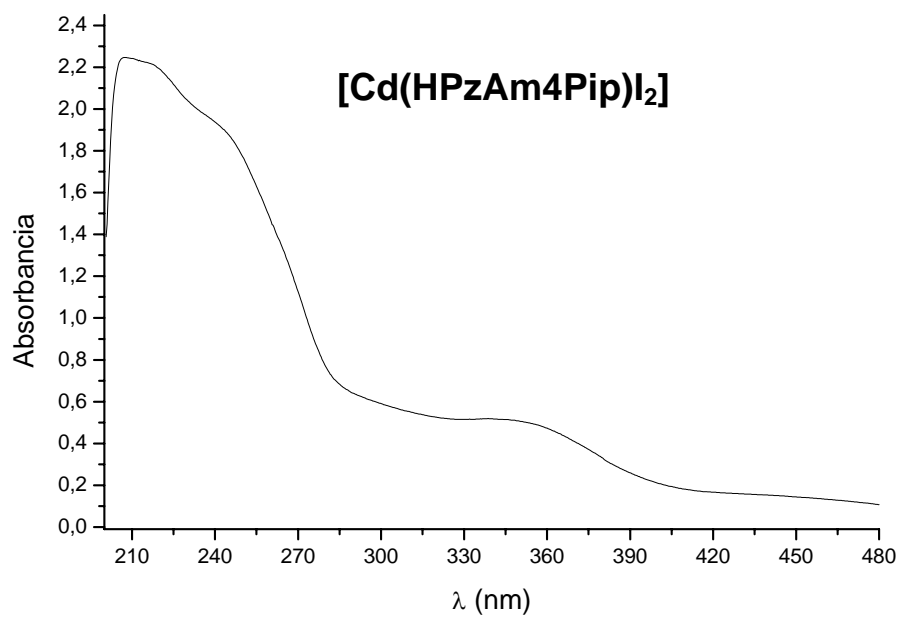
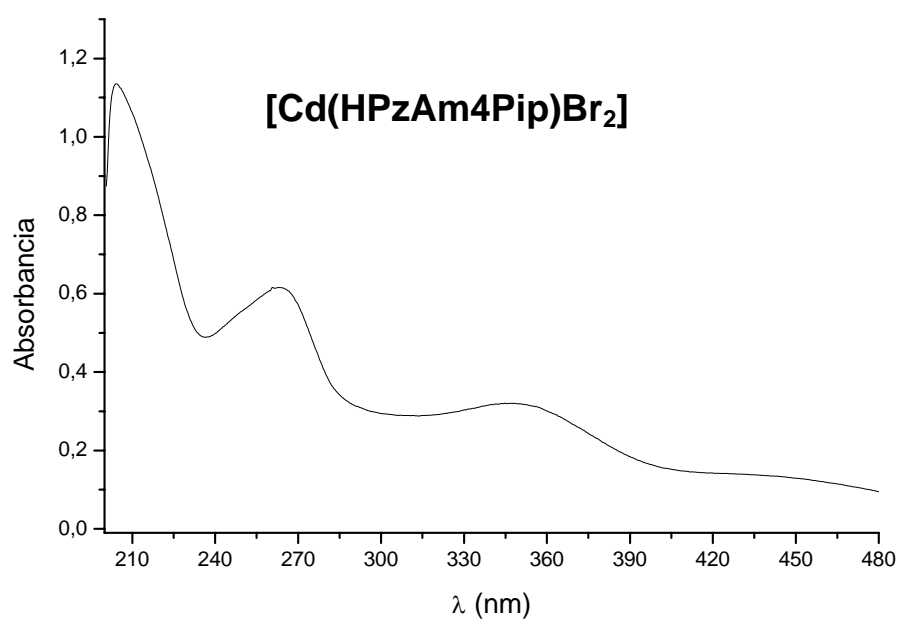


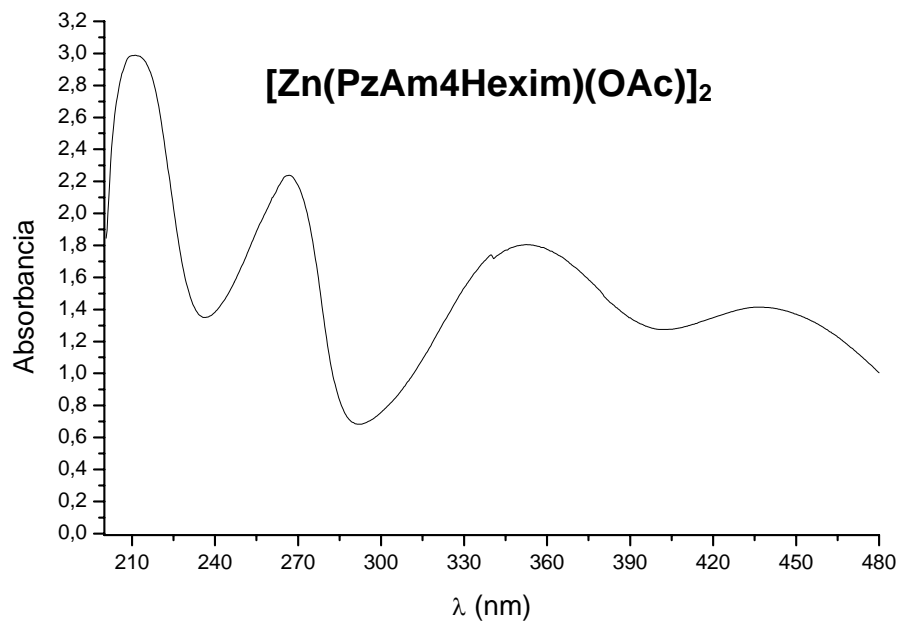
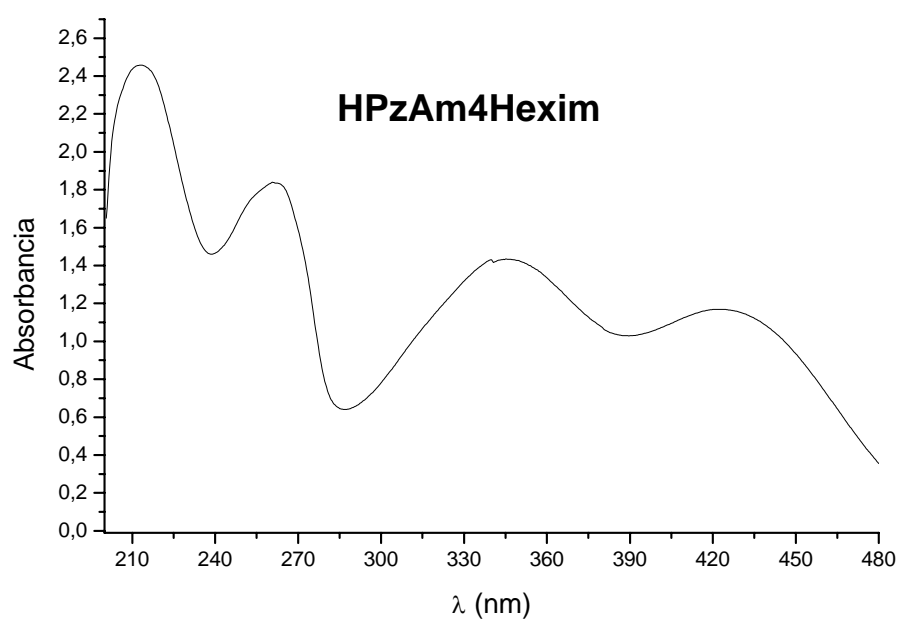


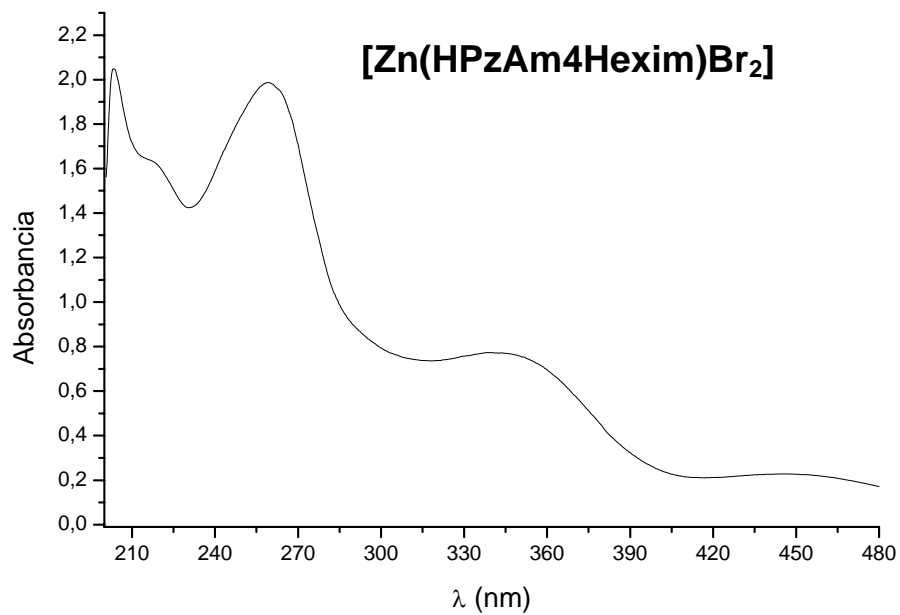
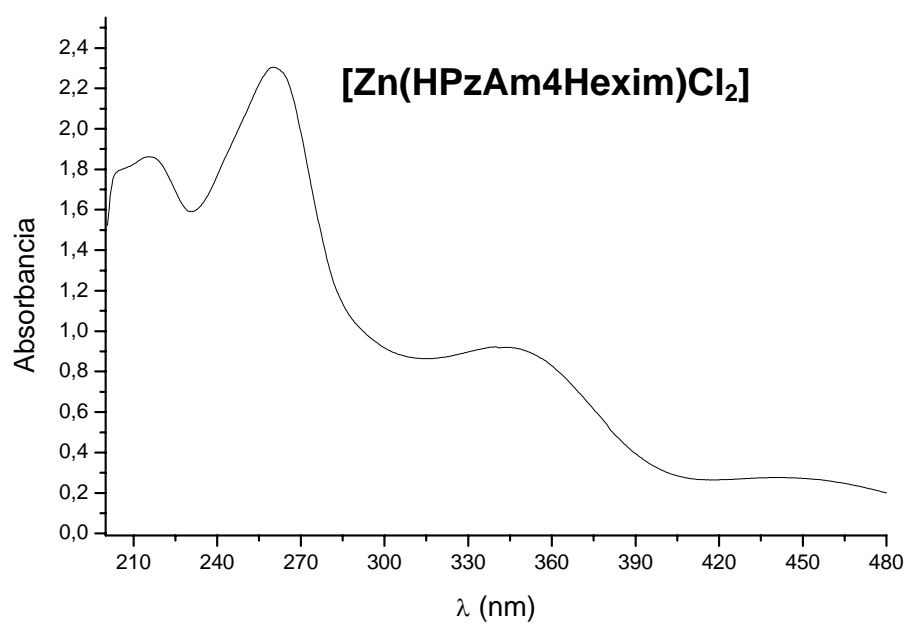


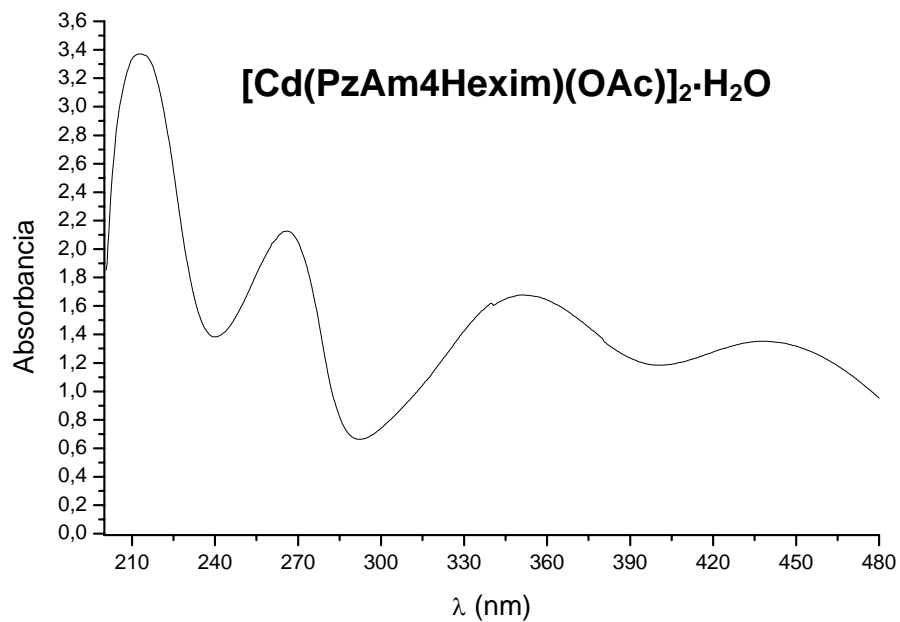
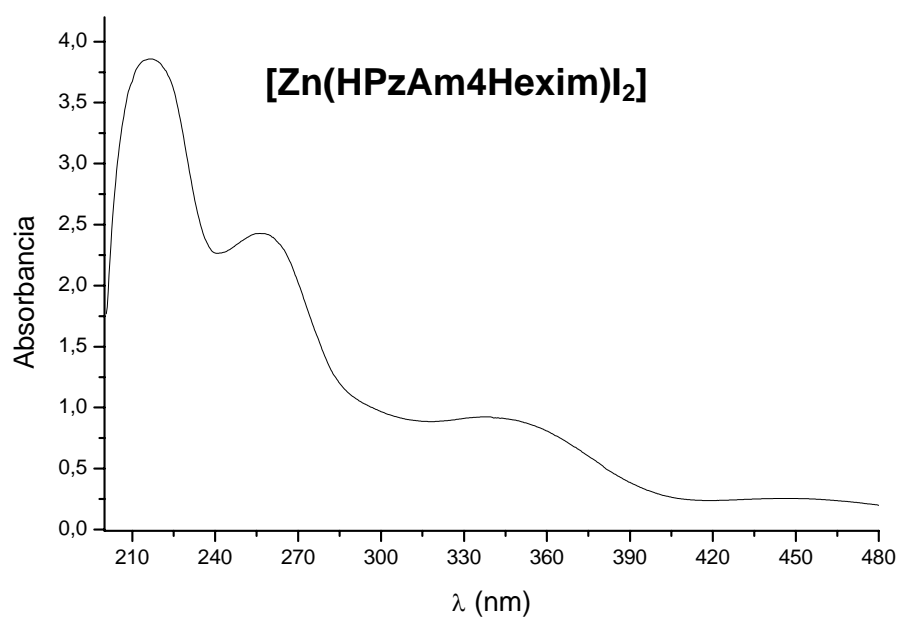


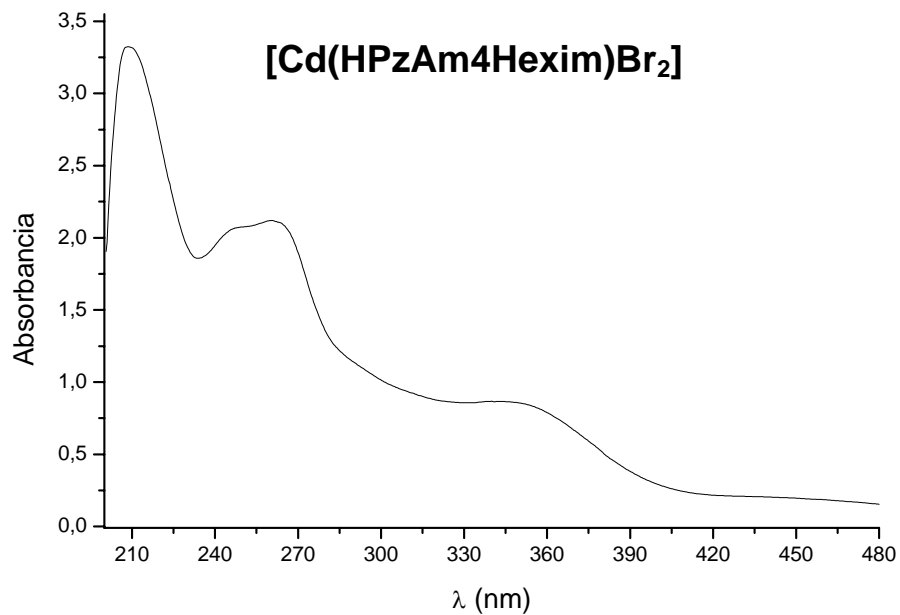
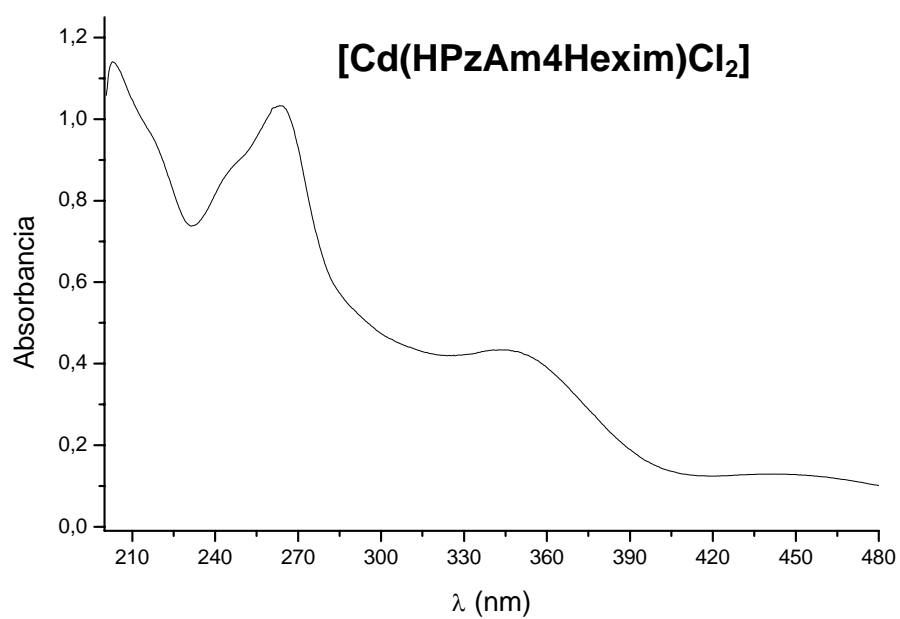


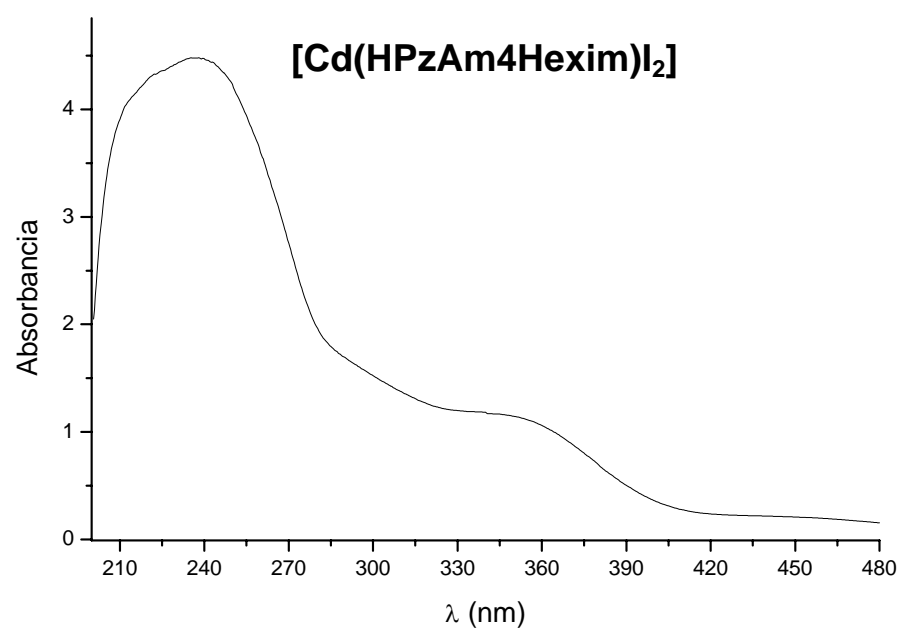












Espectros de emisión de los compuestos luminiscentes

